

ÜBER CARBONYLMETALLATE DES CHROMS,
MOLYBDÄNS, WOLFRAMS UND DES MANGANS
MIT CYCLISCHEN IMIDANIONEN

1972

Ernst-Jürgen Schier
München

ÜBER CARBONYLMETALLATE DES CHROMS, MOLYBDÄNS, WOLFRAMS UND
DES MANGANS MIT CYCLISCHEN IMIDANIONEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Ernst-Jürgen Schier
aus München

1972



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1972

Meiner lieben Frau

und

meinen lieben Eltern

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden im Juni 1968 bis Juni 1972 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt, dem ich an dieser Stelle für seine erfahrene Förderung aufrichtig danke.

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung	1
I. ALLGEMEINE SYNTHESMÖGLICHKEITEN FÜR KOMPLEXE $M(CO)_5X^-$ ($M=Cr, Mo, W; X=Anion$)	2
1. Thermische Darstellung	2
2. Photochemische Darstellung	2
3. Darstellung durch Redoxreaktionen	3
4. Reaktionen am koordinierten Liganden	4
5. Austausch eines Substituenten	5
6. Übersicht über die bisher bekannten, anionischen Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5X^-$	5
II. DARSTELLUNG DER IMIDO-PENTACARBONYLMETALLATE(O) DER VI. NEBENGRUPPE	7
1. Einkernige Komplexe mit cyclischen Imidanionen	7
1.1. Photochemische Darstellung	7
1.2. Thermische Darstellung	11
1.3. Spezielle Reaktionen	12
1.4. Zweikernige, imidverbrückte Komplexe	13
2. Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit nicht- cyclischen Amidanionen u. verwandten Systemen	14
2.1. Reaktionen mit Diacetamid-Kalium	14
2.2. Reaktionen mit Barbitursäurederivaten	16
2.3. Reaktionen mit Sulfonamidsalzen	17
2.4. Versuche mit Pyrrol-Kalium	18
2.5. Umsetzungen mit Cyanamiden	18
2.6. Umsetzung mit Natrium-Maleinimid und neutralen Imiden	19
2.7. Reaktion mit dem Anion der Anthranilsäure	20
2.8. Reaktionen mit dem Amidion	21
3. Eigenschaften der Imido-pentacarbonylmetallate des Cr, Mo, W	23
3.1. Luftempfindlichkeit	23
3.2. Farbe und UV-Spektren	24

4. Spektroskopische Untersuchungen an Imido-pentacarbonylmetallaten(O)	25
4.1. ^1H -NMR-Messungen	25
4.2. ^{14}N -NMR-Messungen	29
4.3. IR-spektroskopische Untersuchungen	30
4.3.1. Absorptionen des Imidanions	30
4.3.2. Metallcarbonyl-CO-Absorptionen und -Kraftkonstanten	43
4.4. Ramanspektren	56
5. Leitfähigkeit der Imido-pentacarbonylmetallate(O)	56
III. REAKTIONEN DER IMIDO-PENTACARBONYLMETALLATE(O)	60
1. Substitution von CO	60
1.1. Substitution einer CO-Gruppe durch PPh_3 u. AsPh_3	60
1.2. Reaktionen der Imido-pentacarbonylmetallate(O) mit Äthylendiamin	62
1.3. Umsetzung der Imido-pentacarbonylmetallate(O) mit Maleinsäureanhydrid u. -imid	64
2. Reaktionen am komplexgebundenen Imidanion	65
2.1. Abspaltung des Imidanions	65
2.1.1. Reaktionen mit Aminen	65
2.1.2. Umsetzung der Imidokomplexe mit Säuren	65
2.2. Reaktionen an funktionellen Gruppen der Imide	67
2.2.1. Reaktionen am koordinierten Parabansäure-anion	67
2.2.2. Protonierung von Tetraäthylammonium-chinolin-säureimido-pentacarbonylwolframat(O)	67
2.2.3. Cycloaddition von Phenylazid an Tetraäthylammonium-5-norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximido-pentacarbonylwolframat(O)	69
3. Weitere Reaktionen der Imidokomplexe	70
3.1. Umsetzungen mit Metallcarbonylen	70
3.2. Oxidation der Imidopentacarbonylmetallate(O)	71
IV. IMIDOKOMPLEXE DES MANGANS(I)	73
1. Tetraphenylarsonium-methylcyclopentadienyl-imido- und -dicyanamido-dicarbonylmanganate(I)	73
2. Cis-bis(Imido)-tetracarbonylmanganate(I)	75
V. UMSETZUNGEN VON EISENCARBONYLVERBINDUNGEN MIT IMIDANIONEN	77
1. Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit dem Phthalimidion	77
2. Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ u. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit Imidanionen	77

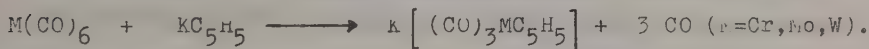
3. Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 5-Norbornen-2,3-dicarboximid	77
EXPERIMENTELLER TEIL	79
Vorbemerkungen	
1. Arbeitsmethodik	79
2. Messungen	79
3. Durchführung der Analysen	81
4. Darstellung der Ausgangssubstanzen	81
I. DARSTELLUNG DER IMIDO-PENTACARBONYLMETALLATE(O) DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS	84
1. Allgemeine Darstellungsverfahren	84
2. Spezielle Verfahren	94
Tetraphenylarsonium-maleinimido-pentacarbonyl- wolframat(O)	94
Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit N-Oxyphthalimid-Kalium	94
Umsetzung von Tetraäthylammonium-jodo-pentacarbonyl- molybdat(O) mit Phthalimid-Kalium	94
Reaktion von Di-Tetraäthylammonium- π -pyromellit- säurediimido-decacarbonyldichromat(O) mit HJ	95
II. VERSUCHE ZUR UMSETZUNG DER METALLHEXACARBONYLE MIT NICTCYCLISCHEN AMIDANIONEN UND VERWANDTEN SYSTEMEN	98
1. Reaktionen mit Sulfonamidsalzen	98
1.1. Mit N-Phenyltosylamid	
1.2. Mit N-Methylbenzolsulfonamid	
1.3. Mit N-(p-Nitrophenyl)-tosylamid	
2. Reaktionen mit Barbitursäurederivaten	98
2.1. Umsetzung mit Natrium-barbiturat	
2.2. Umsetzung mit Veronal-Kalium	99
3. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Pyrrol-Kalium	99
4. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Diacetamid-Kalium	99
5. Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit NH_2^- u. HNCN^-	100
5.1. Photochemische Reaktion des Amidions mit $\text{W}(\text{CO})_6$	
5.2. Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit HNCN^-	
6. Thermische Reaktion des Kaliumsalzes der Anthranil- säure mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$	101
7. Thermische Reaktion von "Maleinimid-Natrium" mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$	101

8. Umsetzung neutraler Imide mit Metallhexacarbonylen	101
8.1. Photochemische Reaktion von Maleinimid mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$	101
8.2. Umsetzung von Phthalimid mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$	102
 III. PHOTOCHEMISCHE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN METHYLCYCLOPENTADIENYL-MANGANTRICARBONYL	 102
Allgemeine Arbeitsvorschrift	102
Eigenschaften der Tetraphenylarsonium-imido-methylcyclopentadienyl-dicarbonylmanganate(I)	104
 IV. UMSETZUNG VON MANGANPENTACARBONYLBROMID MIT IMIDANIONEN	 104
Tetraäthylammonium-cis-bis(phthalimido)tetracarbonylmanganat(I)	104
Tetraäthylammonium-cis-bis(saccharido)tetracarbonylmanganat(I)	105
Tetraäthylammonium-cis-bis(3-nitrophthalimido)tetracarbonylmanganat(I)	105
 V. UMSETZUNGEN VON EISENCARBONYLEN MIT IMIDEN	 105
1. Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit dem Phthalimidion	105
2. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ mit Imidanionen	106
3. Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit Silberphthalimid	106
4. Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Norbornen-dicarboximiden	106
 VI. REAKTIONEN AN IMIDOPENTACARBONYLMETALLATEN(O)	 107
A. Substitution von CO-Gruppen	107
1. Triphenylphosphin-imido-carbonylmetallate	107
2. Versuch zur Darst. von $\text{NAt}_4[(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{MoN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$	110
3. Imido-äthylendiamin-tricarbonylmetallate(O)	110
B. Reaktionen an der komplexgebundenen Imidgruppe	113
1. Abspaltung des Imidanions	113
2. Reaktionen an den funktionellen Gruppen der koordinierten Imidanionen	116
3. Weitere Reaktionen der Imido-pentacarbonylmetallate	117
 LITERATURVERZEICHNIS	 120
ZUSAMMENFASSUNG	128

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung

Neben homogenen Carbonylmetallaten mit negativer Oxydationszahl des Metalls ¹⁾ sind auch negativ geladene Carbonylverbindungen mit einem Anion als Ligand bekannt. So reagieren Carbonyle der Chrom- und Mangangruppe in THF, Diglyme oder DMF mit Halogeniden, Pseudohalogeniden oder organischen Anionen unter Substitution von Kohlenmonoxid unter Bildung von Carbonylmetallaten. 1955 erhielten PIPER und WILKINSON ²⁾ zum ersten Male anionische Cyclopentadienylverbindungen der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe:



In Analogie zu dieser Reaktion formulierten WILKINSON und MOORE ³⁾ das Produkt der Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit N-Methylpyridiniumjodid als eine π -Pyridiniumverbindung:



FISCHER und Mitarbeiter ⁴⁾ fanden dagegen, daß nicht ein π -Aromatenkomplex, sondern vielmehr das N-Methylpyridiniumjodo-pentacarbonylmetallat(0) gebildet wird:



Auch organische Anionen X^- (z.B. CCR^- ⁵⁾) können Kohlenmonoxid aus den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe verdrängen und bevorzugt monomere Komplexe des Typs $M(CO)_5X^-$ bilden (siehe Tabelle 1).

In der vorliegenden Arbeit wird über das komplexchemische Verhalten cyclischer, organischer Imanidionen gegenüber den Metallcarbonylen des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Mangans berichtet.

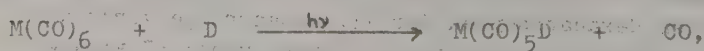
1. ALLGEMEINE SYNTHESMÖGLICHKEITEN FÜR KOMPLEXE $M(CO)_5X^-$ (M=Cr, Mo, W; X=Anion)

1. Thermische Darstellung

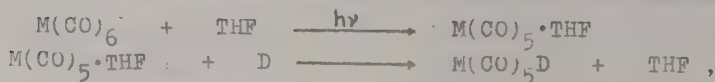
Halogenokomplexe sind durch thermische Umsetzung der Metallhexacarbonyle mit geeigneten Halogenidsalzen in Diglyme zugänglich⁶⁾. H. ALPER⁷⁾ erhielt durch Erhitzen von Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl mit Diphenyljodoniumsalzen neben Halogenopentacarbonylmetallaten(O) auch einen IR-spektroskopisch nachweisbaren Nitratokomplex $Ph_2J [(NO_3)Mo(CO)_5]$. N-gebundene Isothiocyanato-⁸⁾ und C- oder N-gebundene Tricyanometnanido-pentacarbonylmetallate⁹⁾ sind weitere thermisch dargestellte Pseudohalogenidkomplexe.

2. Photochemische Darstellung

Photochemische Methoden haben durch die Arbeiten von STROMMEIER^{10,11)} einen großen Anwendungsbereich in der Chemie der Metallhexacarbonyle gefunden. Sie haben gegenüber thermischen Umsetzungen mehrere Vorzüge. Donormoleküle können unter sehr milden Bedingungen mit Metallcarbonylen umgesetzt werden; damit sind auch thermisch labile Substitutionsderivate zugänglich. Photochemisch können gezielt ein bis drei CO-Gruppen in $M(CO)_6$ -Verbindungen ersetzt werden, während thermisch z.B. mit Acetonitril nur Gemische entstehen¹²⁻¹⁴⁾. Man unterscheidet das photochemisch direkte Verfahren:

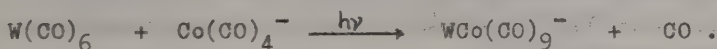


in dem die gelösten Reaktionspartner durch Belichten mit UV-Licht umgesetzt werden, und das photochemisch indirekte Verfahren:



in dem man in Abwesenheit des Donormoleküls D die THF-Lösungen der Metallhexacarbonyle bestrahlt und in einer Dunkelreaktion anschließend das Tetrahydrofuran durch den Donor D verdrängt wird. Das letztere Verfahren eignet sich vor allem für lichtempfindliche Verbindungen D bzw. $M(CO)_5D$. In beiden verfahren wird aus dem photochemisch angeregten $M(CO)_6$ ein CO-Molekül abgespalten. Der gebildete $M(CO)_5$ -Rest konnte in mehreren Arbeiten ¹⁵⁻¹⁸ bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.

RUFF ¹⁹) isolierte nach photochemischer Reaktion neben monomeren Halogeno- und Pseudohalogeno-komplexen auch verbrückte Carbonylmetallate $[(CO)_5M-X-M(CO)_5]^-$. Neben $M(CO)_5CN^-$ entsteht auch das disubstituierte Bis-Cyanotetracarbonylmetallat $[M(CO)_4(CN)_2]^{2-}$, ähnlich den Fulminatoverbindungen ²⁰) und Germaniumtrichloro-komplexen ²¹). Homogene Carbonylmetallate können ebenfalls in einer photochemischen Reaktion CO in Wolframhexacarbonyl verdrängen ²²):



Verbindungen $[(CO)_5M-M'(CO)_5]^-$ ($M=Cr, Mo, W; M'=Mn, Re$) sind auch thermisch aus den Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe zugänglich ²³).

3. Darstellung durch Redoxreaktionen

Die durch Reaktion der Metallhexacarbonyle mit Natrium in flüssigem Ammoniak zugänglichen Carbonylmetallate(-2)

$Na_2 [M(CO)_5]$ setzen sich in einer Redoxreaktion mit CN^- , ICN und $(CN)_2$ ²⁴) oder mit J_2 ²⁵) und p-Methylthiophenol ²⁶) zu den entsprechenden Carbonylmetallaten(0) um.

Quecksilber(II)- und Silber(I)-Verbindungen reagieren mit Dekacarbonylmetallaten(-1) des Chroms, Molybdäns und Wolframs ebenfalls in einer Redoxreaktion unter Abscheidung von Hg oder Ag zu Pentacarbonylmetallaten(0) ²⁷), z.B.:



4. Reaktionen am koordinierten Liganden

a) Angriff eines Nukleophils am CO

Natrium-bis(trimethylsilylamid) reagiert mit den Metallcarbonylen $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und mit den Metallen der VI. Nebengruppe ²⁸⁾ zu Cyanocarbonylmetallaten(O):



Analog entsteht auch Cyanid bei der Umsetzung von freiem CO mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁹⁾.

Auf Grund des bimolekularen Reaktionsschrittes, der die Geschwindigkeit der Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit dem Azid-Ion bestimmt, ist ein Angriff des Anions am C-Atom der koordinierten CO-Gruppe anzunehmen ³⁰⁾, wobei unter N_2 -Abspaltung die Isocyanatokomplexe $[(\text{CO})_5\text{MNC}]^-$ entstehen.

Auch Hydroxylamin und Chloramin bilden mit Metallhexacarbonylen Isocyanatokomplexe ³¹⁾.

Ebenso greifen Carbanionen am C-Atom der CO-Gruppe der Metallcarbonyle an. Die entstehenden Anionen reagieren mit Alkylierungsmitteln zu Carbenkomplexen ³²⁾.

b) Angriff am koordinierten Phosphin und Azid

Anionische Phosphinkomplexe bilden sich aus phosphinsubstituierten Metallcarbonylen, gemäß ³⁵⁾:



CF_3CN addiert sich an das komplexgebundene Azid in $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{WN}_3]$ unter Bildung von Tetraphenylarsonium-5-trifluormethyltetrazolato-pentacarbonylwolframat(O) ³⁶⁾:



5. Austausch eines Substituenten

Schwache Donormoleküle in den Verbindungen $M(CO)_{6-x}D_x$ können durch stärkere Nukleophile verdrängt werden. Ebenso wie THF in $M(CO)_5THF$ wird Ammoniak aus $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ leicht durch CN^- substituiert ³³). Aus Tetraalkylammonium-jodopentacarbonylmetallaten(0) entstehen die entsprechenden Sulfinatokomplexe in einer Austauschreaktion ³⁴) :



6. Übersicht über die bisher bekannten, anionischen Pentacarbonylkomplexe $[M(CO)_5X]^-$

Tabelle 1. gibt einen Überblick über die beschriebenen Pentacarbonylmetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

abelle 1. Anionische Pentacarbonylmethylate(O) $M(CO)_5X^-$
($M=Cr, Mo, W$; $X=Anion$)

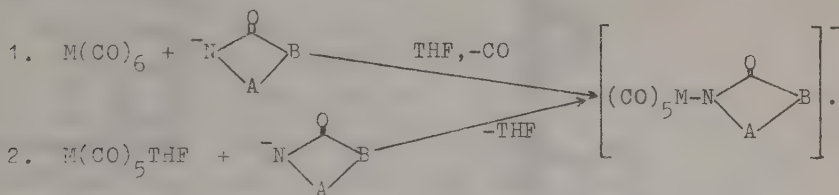
X	Literatur
Cl, Br, J	4, 6, 7, 19a, 25, 37, 43
CN	19, 24, 27, 28, 41, 43, 45
CNO	20
NCO	30, 31
NCS	8, 19b, 39, 43
N_3	30b
NO_3	7
$C(CN)_3$	49
HCO_3	49
$M'Cl_3$	$M'=Ge, Sn$ 21
$Co(CO)_4$	22
$M'(CO)_5$	$M'=Mn, Re$ 23
$YM'(CO)_5$	$Y=Cl, Br, J; M'=Cr, Mo, W$ 19, 25, 37, 40
PHR	$R=H, CH_3$ 35
	$R=CH_2-CH_2$ 42
	P
PF_2OS	38
SR	$R=p-CH_3C_6H_5$ 26
	$R=C_6F_5, \text{Ät}$ 48
SO_2Ph	34
CCR	$R=Me, Ph$ 5, 43
COR	$R=Me, Ph$ 32
RCO_2	$R=CF_3, C_2F_5, C_6F_5, H, Me, \text{Ät}, Ph$ 27
RCN_4	$R=CF_3, CH_3S$ 36
C_4F_7	44
$7,8-B_9H_{10}CHE$	$E=P, As$ 47
$7,9-B_9H_{10}CHE$	$E=P, As$ 47
$Fe(1,7-B_9H_9CHE)$	$E=P, As$ 46

II. DARSTELLUNG DER IMIDOPENTACARBONYLMETALLATE DER VI. NEBENGRUPPE

1. Einkernige Komplexe mit cyclischen Imidanionen

1.1. Photochemische Darstellung

Aliphatische und aromatische Imidanionen reagieren mit den Metallhexacarbonylen photochemisch direkt (Gleichung 1) oder photochemisch indirekt (Gleichung 2) zu Imidopentacarbonylmetallaten(O):



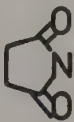
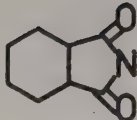
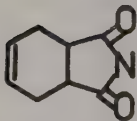
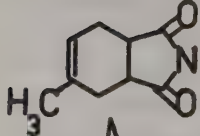
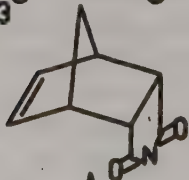
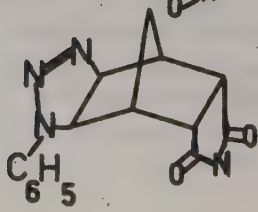
A = CO oder SO₂

B = Aliphatischer oder aromatischer Rest (z.B. CH₂-CH₂ oder o-C₆H₄).

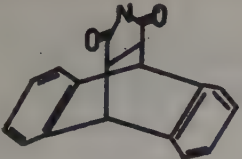
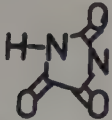
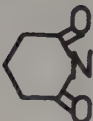
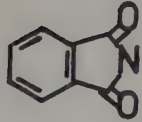
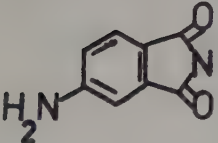
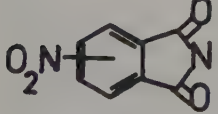
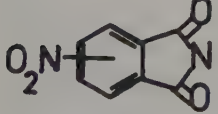
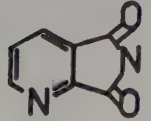
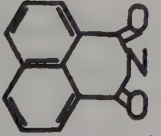
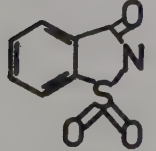
Die Carbonylmetallate werden als Tetraäthylammonium- oder Tetraphenylarsoniumsalze isoliert. Einen Überblick über die dargestellten Imidopentacarbonylmetallate, von denen einige auch thermisch erhalten wurden, gibt Tabelle 2.

Bei der direkten photochemischen Synthese der Imidopentacarbonylmetallate verzögern Suspensionen der Alkalisalze der Imide in den THF-Lösungen der Metallhexacarbonyle die Abspaltung des Kohlenmonoxids, da ein Teil des UV-Lichtes gestreut wird. Um eine homogene Lösung zu erhalten, gibt man zu den in THF gelösten Metallhexacarbonylen entweder Lösungen der Alkalimide in wasserfreiem Methanol, Methanol/Wasser oder verdünnten Alkalilösungen zu. Ist die theoretisch berechnete CO-Gasmenge in einer Bürette aufgefangen, engt man die gelben

Tabelle 2. Übersicht über die dargestellten Imidopentacarbonylmetallate(0) $[M(CO)_5X]^-$
(M = Cr, Mo, W; X = Imidanion).

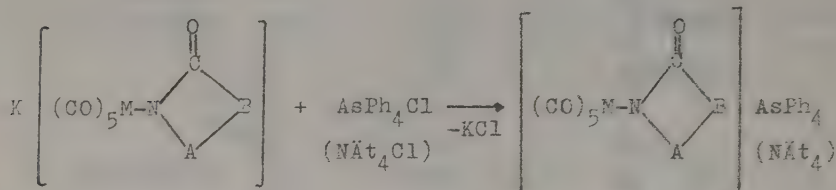
X		M	HX
	(1) 1a, 1a' ^{a)} 1b, 1b' 1c, 1c'	Cr Mo W	Succinimid
	(2) 2c'	W	Maleinimid
	(3) 3a' 3b' 3c'	Cr Mo W	Cyclohexan-cis- 1,2-dicarboximid
	(4) 4b	Mo	Cyclohexen-4-cis- 1,2-dicarboximid
	(5) 5b, 5b' 5c	Mo W	4-Methylcyclohex- en-4-cis-1,2- dicarboximid
	(6) 6a 6b 6c	Cr Mo W	Endo-cis-2,3-di- carboxy-5-norbor- nen-imid
	(7) 7c	W	Cycloaddukt von (6) mit Phenylazid

Fortsetzung von Tabelle 2.

 (8)	8a	Cr	9,10-Dihydro-
	8b	Mo	anthracen-9,10-
	8 c	W	eno- , -succin-
			imid
 (9)	9a	Cr	Paraban-
	9b	Mo	säure
	9c	W	
 (10)	10b'	Mo	Glutarimid
	10c'	W	
 (11)	11a, 11a'	Cr	
	11b, 11b'	Mo	Phthalimid
	11c, 11c'	W	
 (12)	12b	Mo	4-Amino-
			phthalimid
 (13)	13a	14a	Cr
	13b	14b	Mo
	13c	14c	W
 (14)			3-Nitrophthal-
			imid(=13); 4-Ni-
			trophthalimid(=14)
 (15)	15a	Cr	Chinolin-
	15b	Mo	säureimid
	15c	W	
 (16)	16a	Cr	1,8-Naphthal-
	16b	Mo	imid
	16c	W	
 (17)	17a, 17a'	Cr	
	17b, 17b'	Mo	Saccharin
	17c, 17c'	W	

a) a, b, c = Tetraäthyl-, a', b', c' = Tetraphenylarsoniumsalze

oder roten Lösungen ein und fällt aus der wässrigen Lösung der Rückstände mit Tetraphenylarsonium- bzw. Tetraäthylammoniumchlorid die Komplexe aus:



Einige Alkalisalze der cyclischen Imide sind extrem hygroscopisch. Durch Hydratation kann der Imidring des Anions wie im Succinimid⁵⁰⁾ leicht geöffnet werden:



1.1.3. Succinimide

Succinimid (Succinon-1,3-dicarbonsäure (Imidarsäure) << Dimethylmaleinimid

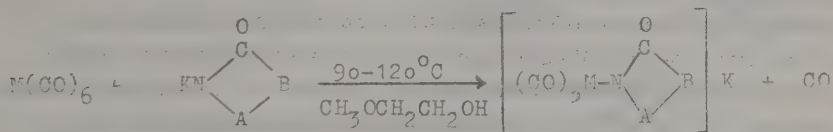
Wird nach kinetischen Untersuchungen die Hydrolysegeschwindigkeit zu^{51,52)}. Das Hydrolyse- und Polymerisationsverhalten des Maleinimids in Gegenwart von wässrigen Laugen wurde untersucht⁵³⁾. In der Literatur finden sich keine Angaben

Über Natrium-maleinimid, das wir aus NaNH_2 und Maleinimid in wasserfreiem THF nur sehr unrein erhalten konnten, jedoch unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit nach der photochemisch indirekten Methode $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_2]^-$ liefert. Um eine mögliche Hydrolyse des Kaliumsalzes des Komplexes zu vermeiden, wird die Tetraphenylarsoniumverbindung in wasserfreiem CH_2Cl_2 hergestellt.

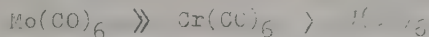
Ähnlich hydrolyseempfindlich ist das Kaliumsalz des Glutarimids. Glutarimido-pentacarbonylmolybdat(O) und -wolframat(O) konnten photochemisch direkt erhalten werden, während bei der thermischen Reaktion des Salzes mit den Metallhexacarbonylen diese Verbindungen nicht entstehen.

1.2. Thermische Darstellung

Gegenüber Diglyme hat 2-Methoxyäthanol einen Siedepunkt, der unterhalb der Zersetzungstemperatur der Metallhexacarbonyle liegt. Dieses Lösungsmittel ist daher für die Umsetzung



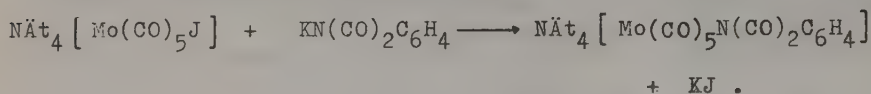
besonders geeignet. Die in zahlreichen Arbeiten untersuchte Reaktivitätsreihe der Metallhexacarbonyle



wird auch bei der Umsetzung mit Imiden bestätigt. So setzt sich z.B. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Chinolinsäureimid-Kalium bei 110°C nach 10 Minuten zu 55% in 2-Methoxyäthanol um, während mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter gleichen Reaktionsbedingungen auch nach 1 Stunde nur sehr geringe Mengen des Metallats entstehen.

1.3. Spezielle Reaktionen

Die Molybdänverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{X}^-$ mit $\text{X} = \text{Succinimid}$ bildet sich thermisch in Diglyme nur in Gegenwart von KJ, wobei vermutlich primär $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{J}^-$ entsteht und anschließend das Halogenid durch Imid substituiert wird. Jodid wirkt hier somit als Schrittmacher. Dieser Reaktionsablauf wird durch die Umsetzung von Tetraäthylammonium-jodo-pentacarbonylmolybdat(O) mit überschüssigem Phthalimid-Kalium gestützt:



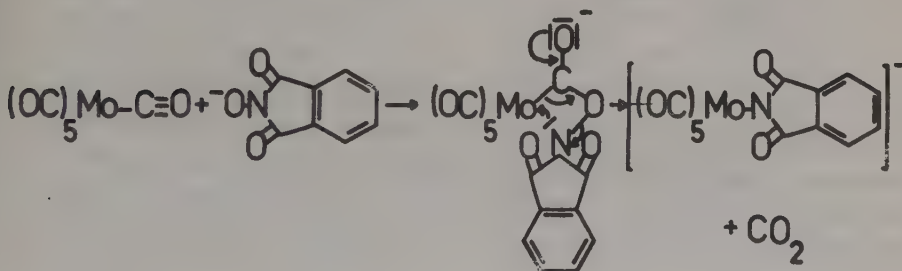
Neben Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(o) entsteht auch das Kaliumsalz des Komplexes (Austausch der Kationen).

Auch Kaliumparabanat reagiert mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beim Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln nicht. Tetraäthylammonium-parabanato-pentacarbonylchromat(O) wird nur photochemisch gebildet. Die Mo- und W-analogen Verbindungen entstehen dagegen thermisch in guten Ausbeuten.

In keinem Fall, auch nicht durch Erhitzen im Bombenrohr, konnten Tetracarbonylderivate mit zwei Imidanionen pro Metall nachgewiesen werden. Mehrfachsubstitution von CO in Metallhexacarbonylen gelingt dagegen z.B. mit neutralen Aminen ⁵⁴). Erhitzt man 3-Nitrophthalimid-Kalium mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Diglyme/2-Methoxyäthanol auf 90°C , so entsteht neben CO CO_2 , wie es auch bei der Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Nitrobenzol unter Bildung des dimeren Nitroso-eisentricarbonyls beobachtet wurde ⁵⁵).

Wie die cyclischen Imide ist N-Hydroxyphthalimid eine schwache Säure ⁵⁶) und bildet mit alkoholischer KOH ein tief rot gefärbtes Salz ⁵⁷), dessen Farbe auf eine o-chinoide Struktur des Anions zurückgeführt wird ⁵⁸). Erhitzt man das

Kaliumsalz in 2-Methoxyäthanol auf 110-120°C, so zersetzt es sich sehr langsam unter Abspaltung von CO₂. Unter gleichen Reaktionsbedingungen (gleiche Konzentration an N-Oxyphthalimid-Kalium) entsteht schon nach 15 minutenlangem Erhitzen mit Mo(CO)₆ unter heftiger Gasentwicklung (CO und CO₂) überraschend nicht das erwartete N-Oxyphthalimidopentacarbonylmolybdat(O), sondern Phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O). Vermutlich verläuft die Reaktion über die Anlagerung des Anions am C-Atom der CO-Gruppe des Metallcarbonyls und anschließen- der Abspaltung von CO₂ ab:

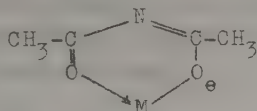


Eine Mo-O-Bindung wird demnach nicht gebildet. Kobalt(II)-komplexe des N-Oxyphthalimids sind dagegen bekannt⁶⁰).

1.4. Zweikernige, imidverbrückte Komplexe

Überschüssiges Dikalium-pyromellitsäurediimid und Dikalium-all-cis-cyclopentantetracarbonsäurediimid reagieren photochemisch oder thermisch mit den Metallhexacarbonylen nur zu zweikernigen, verbrückten Carbonylmatalaten, die wieder als AsPh₄⁻ oder NAt₄⁻-Salze isoliert werden:

Metallkomplexe mit neutralem Diacetamid ⁶¹⁻⁶³) sind ebenso bekannt wie die entsprechend anionischen Verbindungen ⁶⁴), in denen das Diacetamidanion die trans/trans-Konformation einnimmt:



KRAHNHANSZEL und STEHLY ⁶⁵) erhielten hydrolyseempfindliche Dibenzamido-komplexe $M(Ph-CO-N-CO-Ph)_n$ ($M = Be^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+} \dots$) aus Natriumbenzamid und den entsprechenden Metallsalzen. Während sich fast alle cyclischen Iminanionen mit Metallhexacarbonylen umsetzen, reagiert $Co(CO)_6$ unter gleichen Versuchsbedingungen nicht mit Diacetamid-Kalium. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten kann folgende Ursachen haben:

Das aacyclische Diacetamid-anion kann unterschiedliche Konformationen einnehmen ⁶⁶). In cyclischen Fällen ist nur die cis/cis-Konformation möglich, während aacyclische Diacetamid-komplexe die trans/trans, cis/cis, cis/trans, die cis/cis-Konformation aber nicht einnehmen ⁶⁶). Während die "harten" ⁶⁷) Metallkationen eine Koordination über die "harten" O-Atome des Diacetamid-anions bevorzugen, ist diese für "weiche" Übergangsmetalle(O)-Atome ungünstig. Diese Vermutung wird gestützt durch folgende Tatsachen:

- 1) Sulfidat koordiniert an $Cr(CO)_6$ in $[Cr(CO)_5(SO_4)]$ nur über Schwefel, nicht über Sauerstoff ⁶⁸). C-Disulfidat-komplexe sind nur mit "harten" Metallkationen möglich ⁶⁹).
- 2) Bei der photochemischen Umsetzung von Metallhexacarbonylen mit Pentafluorphenolat- und Phenolat-anionen werden keine Pentacarbonylphenolat-komplexe isoliert ⁷¹).
- 3) Die photochemische Reaktion von Iminanionen mit Metallhexacarbonylen in Gegenwart von überschüssigem Wasser führt in keiner Fall zur Bildung von Hydroxopentacarbonylmetallaten(O), sondern stets zu Imidokomplexen.
- 4) HIEBER und Mitarbeiter ⁷⁰) erhielten durch Erhitzen der

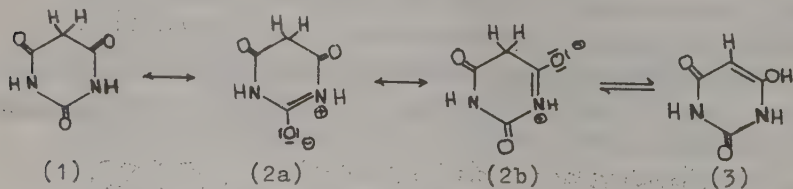
Metallhexacarbonyle mit alkoholischer KOH unter anderem nur bimolekulare Carbonylmetallate mit OH-Brücken, die röntgenographisch in $K_3[W_2(OH)_3(CO)_6] \cdot 2H_2O$ nachgewiesen wurden ^{71a}). $W(CO)_5OH^-$ wird nicht erhalten.

5) In dem Trifluoroacetatokomplex $Na_4[(CO)_5WOOC-CF_3]$ ²⁷) kann sich die negative Ladung auf beide Sauerstoffatome verteilen. Die Carboxylatgruppe ist damit "weicher" als eine OH-Gruppe.

6) Benzolsubstituierte Aromatenkomplexe des Chromtricarbonyls reagieren mit dem Methylation nicht an der CO-Gruppe, sondern mit den Substituenten am Benzolring ⁷²).

2.2. Reaktionen mit Barbitursäurederivaten

Die als Hypnotica verwendeten Barbitursäurederivate, insbesondere die als Veronal bekannte 5,5-Diäthylbarbitursäure, sind keine Vertreter der cyclischen Imide, obwohl in ihnen die Anordnung OC-NH-CO vorkommt. Die Röntgenstrukturanalyse der wasserfreien Barbitursäure ⁷³) und die 1H -NMR-Untersuchung des H/D-Austausches ⁷⁴) entsprechen eher den Resonanzformeln 2 und der tautomeren Form 3 als der Triketoform 1 :



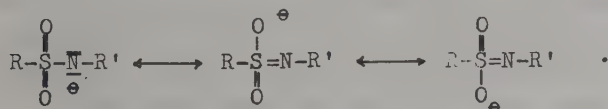
Die Röntgenstruktur des Kaliumsalzes ⁷⁵) und des Natriumsalzes ⁷⁶) des Veronals spricht für die Vorstellung, daß sich die negative Ladung im Gegensatz zu den cyclischen Imiden nicht auf die N-Atome verteilt, sondern sich im wesentlichen auf die Sauerstoffatome verteilt.

Bei der photochemischen Reaktion von $W(CO)_6$ oder $Mo(CO)_6$ mit Natriumbarbiturat und der thermischen Umsetzung von $Mo(CO)_6$

mit dem Kaliumsalz des Veronals werden keine Pentacarbonylmetallate dieser Anionen isoliert. Die "weichen" Metallatome der Hexacarbonyle können mit den "harten" Sauerstoffanionen dieser Verbindungsklasse unter den gewählten Reaktionsbedingungen offenbar keine stabilen Komplexe bilden. Der für die Koordination besser geeignete Stickstoff in diesen Sechsringsystemen kann seine Elektronenpaare für die Bindung an die $M(CO)_5$ -Gruppe nicht zur Verfügung stellen, da sie für die Bildung einer $C=N$ -Gruppe mit partiellem Doppelbindungscharakter beansprucht werden.

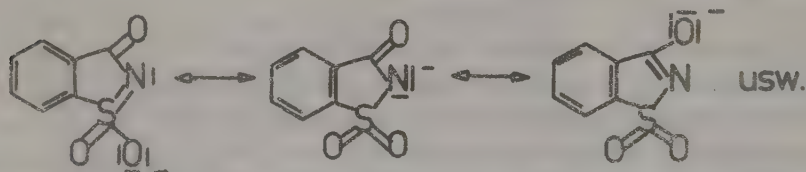
2.3. Reaktionen mit Sulfonamidsalzen

In den letzten Jahren konnten Sulfonamidkomplexe $(PR_3)_2Pt(X)NHSO_2R'$ ($R' = p-CH_3C_6H_4, p-CH_3CONH-C_6H_4$; $R = Ph, Ät$ und $X = Cl, CN, NCO, N_3$) durch Umsetzung organischer Azide mit phosphorinhaltenen Platin(II)-hydridokomplexen erhalten werden ⁷⁷). Demgegenüber reagieren Salze des N-Phenyltosylamids, N-Methylbenzolsulfonamids und N-(p-Nitrophenyl)tosylamids mit den Metallhexacarbonylen thermisch und photochemisch nicht zu isolierbaren Sulfonamido-pentacarbonylmetallaten, wie Analysen und IR-Spektren ergaben. Bei der Reaktion von $W(CO)_6$ mit Natrium-N-(p-Nitrophenyl)tosylamid in THF entsteht nach Zugabe von $AsPh_4Cl$ vielmehr $AsPh_4[(CO)_5WCl]$. Daraus geht hervor, daß das Sulfonamid anion leicht durch Cl^- ersetzt werden kann. In dem nicht isolierbaren Sulfonamido-pentacarbonylwolframat(0) liegt vermutlich eine W-O-Bindung vor. Nach der Röntgenstrukturanalyse des Natrium-sulfanilamids ⁷⁸) und des Natrium-dibenzolsulfonamids ⁷⁹) wird die negative Ladung in diesen Anionen im wesentlichen auf die beiden Sauerstoffatome der SO_2 -Gruppe verteilt:



Die kurzen S-N-Bindungsabstände sprechen für eine starke $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen dem Schwefel- und Stickstoffatom.

Das Saccharinanon reagiert jedoch mit Metallhexacarbonylen zu isolierbaren Pentacarbonylmetallaten, unter Bedingungen, bei denen offenkettige Sulfonamidationen keine stabilen Komplexe bilden. Beim Saccharinanon wurde die negative Ladung der SO_2 -Gruppe über das Stickstoffatom auf die CO-Gruppe des Imidringes übertragen, was sich deutlich an der Abnahme der CO- und SO_2 -Valenzschwingungen gegenüber der Neutralverbindung äußert:



Damit ist offensichtlich das Ring-N-Atom mehr an der negativen Ladung beteiligt als das N-Atom in den offenkettigen Sulfonamidationen.

2.4. Versuche mit Pyrrol-Kalium

N-Pyrrol-chromtricarbenyl ist kürzlich von ÖFELE⁸⁰⁾ aus $Cr(CO)_3(1,3\text{-OH})_3$ und Pyrrol isoliert worden. Bei der Umsetzung von $Cr(CO)_3$ mit Pyrrol-Kalium in Diäthyläther bei 60°C erhält man ein Produkt, auf Zusatz von wässriger $AsPh_4Cl$ -Lösung ein rotes Öl, das nach der Analyse keinen Stickstoff enthält. Da das reaktive Pyrrol zu wenig beständigen Verbindungen mit $Cr(CO)_6$ fähig ist, ist es offensichtlich nicht mehr in der Lage, einen stabilen Komplex mit $Mo(CO)_6$ zu bilden.

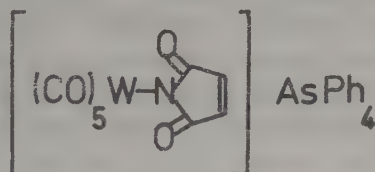
2.5. Umsetzungen mit Cyanamiden

Cyan- und Dicyanamid aktiviert die NH-Gruppe des NH-Ph-Don. Diese Verbindungen bilden daher leicht Salze. Auch Komplexe

wie $\text{Pd}(\text{CN}_2\text{H})_4^{2-}$, in denen das Cyanamidion nach IR-spektroskopischen Untersuchungen in der Carbodiimidform vorliegt⁸¹⁾, sind bekannt. Bei der thermischen und photochemischen Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Natrium-hydrogencyanamid in THF lassen sich mit NAt_4Cl und AsPh_4Cl keine analysenreine Komplexe $[(\text{CO})_5\text{-M-NHCN}]^-$ isolieren. Auch bei der thermischen Umsetzung von $\text{NaN}(\text{CN})_2$ mit $\text{W}(\text{CO})_6$ ⁸²⁾ entsteht Tetraäthylammonium-dicyanamido-pentacarbonylwolframat(0) nicht analysenrein. Dicyanamido-komplexe mit Metallkationen sind dagegen bekannt⁸³⁻⁸⁵⁾.

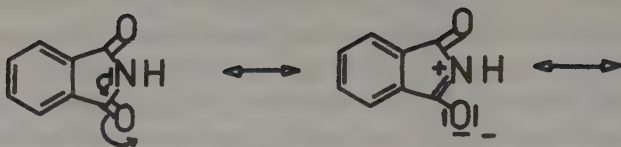
2.6. Umsetzungen mit Natrium-Maleinimid und neutralen Imiden

Tetraphenylarsonium-maleinimido-pentacarbonylmolybdat(0) kann nicht durch Umsetzung von "Maleinimid-Natrium" mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ erhalten werden. Offenbar zersetzt sich das Salz oder der gebildete Komplex beim Erhitzen. Die entsprechende Wolframverbindung:



kann photochemisch dagegen rein erhalten werden.

Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der neutralen Imide Maleinimid und Phthalimid ist nicht mehr in der Lage, an die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit koordiniert zu werden. Bestraucht man THF-Lösungen des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ zusammen mit diesen Imiden, so zerfällt das Reaktionsprodukt, wenn das Lösungsmittel abgezogen wird. Das freie Elektronenpaar tritt in Konjugation mit den beiden CO-Gruppen in den neutralen Imiden und steht daher für die Koordination weit mehr zur Verfügung:



π -gebundenes Maleinimid, wie es in $(\text{Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MA}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{MA}$ von Maleinsäureanhydrid (MA) vorliegt ^{96,97}), konnte hier nicht nachgewiesen werden.

2.7. Reaktion mit dem Anion der Anthranilsäure

Bei der thermischen Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dem Kaliumsalz der Anthranilsäure bei $100-110^\circ\text{C}$ in 2-Methoxyäthanol erhält man mit AsPh_4Cl einen blaßgelben, sehr luftempfindlichen Niederschlag, der sich nach dem IR-Spektrum als Pentacarbonylmolybdat(O)-komplex des Anthranilsäure-anions erweist. Ein Chelat, wie z.B. mit Metallkationen ⁹⁸) entsteht nicht. Die ν_{NH} -Banden sind unverändert gegenüber dem Natriumsalz der Anthranilsäure, während die NH-Absorption in den Chelaten um $149-187\text{ cm}^{-1}$ nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist ⁹⁸). Die as. COO^- -Valenzschwingung erscheint bei der analogen Benzoatverbindung $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_5]^-$ bei 1622 cm^{-1} . Auch die Metallcarbonyl-CO-frequenzen stimmen in beiden Verbindungen überein (siehe Tabelle 3). Nach diesen Ergebnissen liegt eine Wolfram-Sauerstoff-bindung vor:

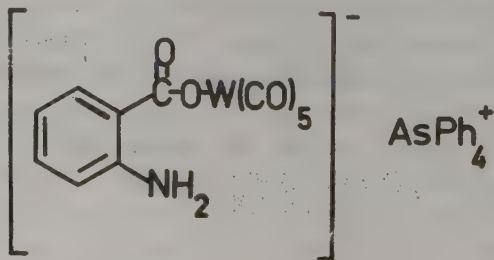


Tabelle 3. IR-Spektren (in KBr) des Tetraphenylarsonium-anthranilato-pentacarbonylwolframats(O), Triphenylphosphininminium(=PPN)-benzoato-pentacarbonylwolframats(O), der Anthranilsäure(L) und ihrer Derivate

Verbindung	ν (NH)	ν_{as} (CO)	ν (C=O) in CH_2Cl_2
$\text{AsPh}_4 [\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$	3430 m, br 3345 s	1622 m-st 1609 m-st	a) 2059s, 1962s, 1908st, 1835m
PPN $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PhCOO}]^b)$		1603 m ^{a)}	2060s, 1908st, 1833m
CuL_2 ^{c)}	3273, 3125, 3230	1540 ?	
NaL ^{d, e)}	3410, 3310	1530st	
L ^{f)}	3420, 3310	1655	

a) Gemessen in CH_2Cl_2 ; es bedeuten: s=schwach, m=mittel, st=stark, br=breit.

b) Literatur 27).

c) Literatur 98).

d) G.F.Svatos, J.Curran u. J.V.Quagliano, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6159(1955).

e) E.Spinner, J.Chem.Soc.(B) 1967, 874

f) J.S.Decker u. H.Frye, Z.Naturf. 21b, 522(1966)

2.8. Reaktionen mit dem Amidion

Das stark nukleophile NH_2^- -Ion bildet zahlreiche Verbindungen mit Metallkationen, wie das μ -Amido- μ -oxalato-bis(tetrammin)-kobalt(III) ⁸⁶⁾ mit NH_2 -Brücken, wie sie auch in $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}_2(\text{NH}_2)_2^2$ angetroffen werden ⁸⁷⁾. Auch alkylsubstituierte Amidanionen bilden mit Metallen in höheren Oxydationsstufen Komplexe. So erhielt BRADLEY ⁸⁸⁾ aus WCl_6 und LiNMe_2 Wolframhexadimethylamid-Komplexe der Art $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Nb}$) sind ebenfalls

bekannt ⁸⁹⁾). Dagegen wurden bisher nur wenige Amido-metall-carbonylkomplexe beschrieben. Das zweikernige Amino-eisentricarbonyl ⁹⁰⁾ enthält nach der Röntgenstrukturanalyse ⁹¹⁾ zwei Aminobrücken. $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NHR}]_2$ ist ebenfalls ein zweikerniger, über Stickstoff verbrückter Komplex ⁹²⁾).

Für die Berechnung der Kraftkonstanten der Imidopentacarbonylmetallate der VI. Nebengruppe schien es sinnvoll, Amido-komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_2]^-$ bzw. $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{NH}_2-\text{M}(\text{CO})_5]^-$ als Vergleichssubstanzen zu erhalten. Dazu wurden LiNH_2 oder NaNH_2 mit $\text{W}(\text{CO})_6$ photochemisch oder mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Jedoch läßt sich in der THF-Phase der rot oder orange gefärbten Suspensionen keine NH_2 -Valenzschwingung beobachten. Das Nät_4 -Salz des aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und NaNH_2 gebildeten Komplexes enthält nach der Analyse zu wenig Stickstoff. Vergleicht man die Metallcarbonyl-CO-Absorptionen des Reaktionsproduktes aus $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}/\text{LiNH}_2/\text{Nät}_4\text{Cl}$ mit denen des Chloropentacarbonylwolframats(C) ⁹³⁾, stimmen die Meßwerte überein:

Tabelle 4. Vergleich der CO-Frequenzen (cm^{-1}) des $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}^-$ mit dem Reaktionsprodukt von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}/\text{LiNH}_2/\text{Nät}_4\text{Cl}$ (aufgenommen in CH_2Cl_2)

$\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}^-$	Reaktionsprodukt
2 065	2 065 s
-	1 968 s
1 913	1 914 st
1 847	1 846 m

Bei der Bildung des Pentacarbonylmetallates wird das schwächere nukleophile Chloridion gegenüber dem stärker nukleophilen NH_2 -Ion bevorzugt. Die $\text{W}-\text{NH}_2$ -Bindung ist eine "weich-harte" Bindung, die $\text{W}-\text{Cl}$ -Bindung relativ dazu eine "weich-weiche". Bei der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit LiNMe_2 bei 0°C in THF wird

nicht eine CO-Gruppe substituiert, sondern das Amidion an das C-Atom der Carbonylgruppe angelagert⁹⁴). Das "harte" Amidion bildet eine "weichere" OC-NH_2^- -Gruppe, in der die negative Ladung nicht mehr auf das N-Atom allein konzentriert ist. Auch bei der Reaktion von Metallhexacarbonylen mit Na in flüssigem NH_3 ⁹⁵) entsteht mit NaNH_2 kein Amido-pentacarbonylmetallat(O), sondern Pentacarbonylmetallat(-II).

3. Eigenschaften der Imido-pentacarbonylmetallate des Cr, Mo, W

3.1. Luftempfindlichkeit

Alle dargestellten Imido-pentacarbonylmetallate(O) sind luftempfindlich; sie können jedoch je nach Anion mehrere Stunden, Tage oder Wochen an der Luft in Festsubstanz aufbewahrt werden, ohne sich sichtbar zu zersetzen. Die Lösungen in organischen, polaren Solventien (Aceton, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMSO, THF, Nitrobenzol, CH_3CN , Alkohole wie CH_3OH , ÄtOH, Äthylenglykol, 2-Methoxyäthanol) zersetzen sich an der Luft rasch. Pentacarbonylmetallate(O) der aliphatischen Imide sind in Lösung und als Festsubstanzen C_2 -empfindlicher als die analogen Imidokomplexe mit aromatischen Ringen. Die Abstufung der Oxidationsempfindlichkeit ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5 Empfindlichkeit der Imidopentacarbonylmetallate(O)
 $[(\text{CO})_5\text{M-Imid}]^-$ u. $[(\text{CO})_5\text{M-Imid-M}(\text{CO})_5]^{2-}$
 gegenüber Sauerstoff

Bei gleichem	abnehmende Oxidationsempfindlichkeit												
M, Imid	K, Na			NMe ₄		NAt ₄		AsPh ₄					
Kation, Imid				Mo		Cr		W					
Kation, M	2	10	1	17	3	4	5	18	6	7	8	14	12
(Vgl. Tab.2)				11	13	16	19	15					

3.2. Farbe und UV-Spektren

Die Farbe der Imidokomplexe wird auffällig von der Natur des Imidanions bestimmt (Vgl. Experimentellen Teil). Mit Ausnahme der Parabanato- (orange) und Maleinimino-pentacarbonylmetallate(0) (beige) sind die Verbindungen mit aliphatischen fünf- oder sechsgliedrigen Imidanionen hellgelb oder schwach grünlich gefärbt. Zunehmende Konjugation der π -Elektronen des aromatischen Ringes im komplex gebundenen Imidanion erhöht die Farbintensität der Carbonylmetallate, unabhängig vom Kation und dem Metall. Wie jedoch UV-Messungen in Methylenchlorid-Lösung ergaben, sind keine wesentlichen Änderungen der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zwischen den rot und gelb-grünlich gefärbten Verbindungen zu erkennen (siehe Tab. 6). Die Farbe wird durch den Anstieg der bei ungefähr 384 nm konstant auftretenden Absorptionsbande, die manchmal eine schwach intensive Schulter bei 410 nm trägt, bestimmt.

Tabelle 5. UV-Spektren einiger Tetraäthylammonium-imido-pentacarbonylwolframate(0) in 10^{-4} - 10^{-5} mol. CH_2Cl_2 -Lösung. $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) / \epsilon_{\text{max}}$.

Imidanion:

1		11		13		19	
245S ¹⁾ 7200		222S 79700					
		238S 90600	240	52500	245	66800	
		250S 86400	252	55800	247S	61300	
257	33000	257	92100		254	60500	
290S	3320			284S	9920	257	59900
		270S	2400			292	32900
325S	1915			327S	5520		
		300S	11500				
				340S	3170		
348S	1600					351	18150
383	2580	384	2240	384	1920	380S	14250
		410S	1120			410S	4760

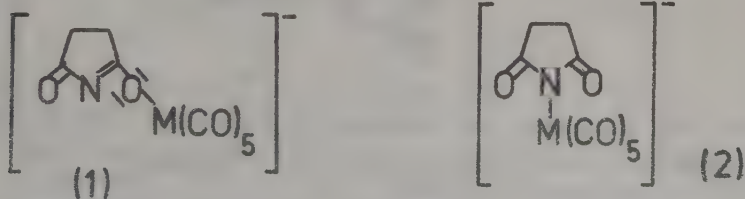
1) S = Schulter

Neben den CT-Banden, die BLAKNEY und ALLEN⁹⁹⁾ in den Mangan-
verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) den Übergängen $\text{Mn} \longrightarrow \pi^*(\text{CO})$
bzw. $\text{X} \longrightarrow \pi^*(\text{CO})$ zuordnen, liegen in den Komplexen des
Wolframs mit aromatischen Iminen $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Übergänge der
Aromaten und vermutlich auch der CO-Imidgruppe vor. So werden
beim freien Phthalimid λ_{max} -Werte von 217-298 nm gemessen; die
Extinktionskoeffizienten umfassen den Bereich von $40\,000 -$
 $1\,900\,100$.

4. Spektroskopische Untersuchungen an Imido-pentacarbonyl- metallaten(O)

4.1. ^1H -NMR-Messungen

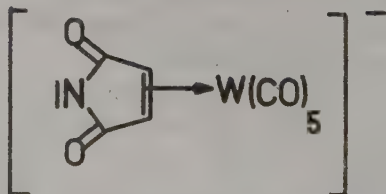
In Succinimido- wie auch in Maleinimido-pentacarbonylmetallate
kann das Imidanion über den Sauerstoff oder den Stickstoff an
das nullwertige Metall gebunden sein. Zwischen den beiden
Bindungsisomeren (1) und (2) kann man mit Hilfe der ^1H -NMR-
Spektroskopie unterscheiden:



In (1) sind mindestens 2 Signale für die CH_2 -Protonen zu
erwarten, während in (2) die beiden CH_2 -Protonen äquivalent
sind auf Grund der C_{2v} -Symmetrie des planaren Imidringes und
daher nur ein Signal im NMR-Spektrum erwartet wird. Tatsächlich
findet man in den Verbindungen $\text{NiAt}_4[(\text{CO})_5\text{M}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$

(M = Cr, Mo, W) ein scharfes Singulett bei 7,41-7,45 τ , während die CH₂-Protonen des freien Succinimids bei 7,17 τ (Singulett) in Resonanz treten (vergl. Tabelle 6). Das entspricht einer geringfügigen Verschiebung der Signale des Anions gegenüber dem freien Liganden nach höherem Feld ^x). Das in den Komplexen auftretende Singulett liegt ungefähr in der Mitte der Signale der NAt₄-Gruppe, dem CH₂-Quartett bei 6,43-6,46 τ und dem Triplett der CH₃-Gruppe. Dieses Triplett ist infolge der β -Kopplung mit dem ¹⁴N-Atom der NAt₄-Gruppe nochmals in ein Triplett aufgespalten, wie es auch in NAt₄J beobachtet wurde ¹⁰¹). In (PPh₃)₂Pd(Succinimid)₂ und (PPh₃)₂(H)Pt(Succinimid) liegt ebenfalls eine Metall-N-Bindung vor ¹⁰²). Die Silylgruppe in Silylsuccinimiden C₂H₄(CO)₂N-SiR₁R₂R₃ (R₁R₂R₃ = H, aliphatischer oder aromatischer Rest bzw. C₂H₄(CO)₂N⁻) ist nach ¹H-NMR-Untersuchungen ebenfalls N und nicht O gebunden. ¹⁰³)

Auch in Maleinimido-pentacarbonylwolframat(O) beobachtet man ein Singulett bei 3,57 τ für die äquivalenten CH-Protonen des Maleinimid-anions, das gegenüber dem freien Imid um 0,28 ppm nach höherem Feld verschoben ist ^{xx}). Bei π -Bindung entsprechend



sollte das Singulett der CH-Protonen ähnlich wie in π -Maleinsäureanhydrid-eisentetracarbonyl ¹¹¹) bei ungefähr 5,6 τ

x) Succinimid zeigt ein Singulett bei 7,23 τ in Wasser, Succinimid-Kalium zeigt in Wasser dagegen ein Dublett bei 7,43 und 7,52 τ , entsprechend einer Verschiebung der CH₂-Protonen des Anions um 0,25 ppm nach höherem Feld gegenüber dem freien Imid, ähnlich dem komplexgebundenen Anion.

xx) Freies Maleinimid zeigt in CCl₃ ein Dublett, siehe Tab. 6).

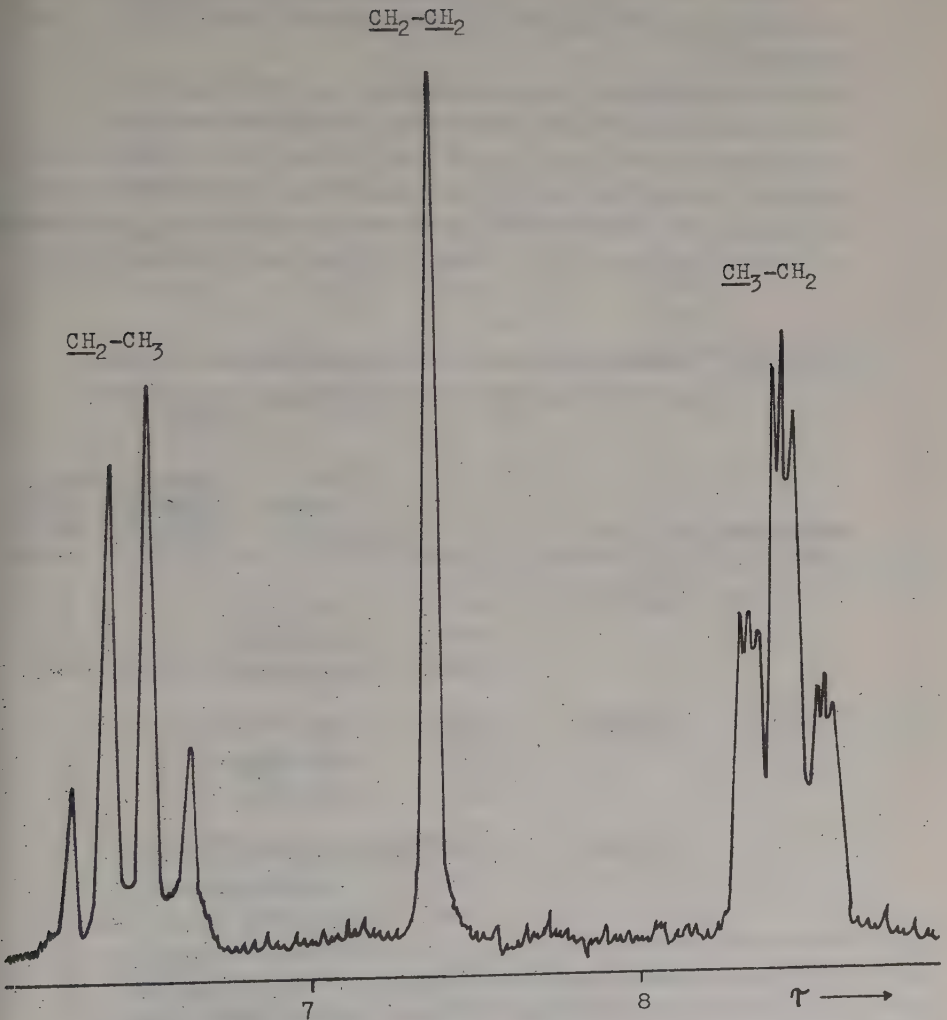


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4[(\text{CO})_5\text{W-N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$, aufgenommen in Nitrobenzol (i. TMS).

auftreten. In $(PPh_3)_2M \pi-C_2H_2(CO)_2NH$ ($M=Pt, Pd$) werden die CH-Protonen des π -gebundenen Maleinimids bei 6,27 τ in $CDCl_3$ gefunden¹⁰²).

Die 1H -NMR-Spektren der Cyclohexan- und Cyclohexen-1,2-dicarboximido- bzw. der Glutarimido-komplexe der Metallhexacarbonyle sind kompliziert und können nicht ohne weiteres zugeordnet werden. Bei den aromatischen Imidoverbindungen des Saccharins und Phthalimids findet man eine geringe Verschiebung des Aromatenpeaks um 0,17 bzw. 0,35 ppm nach höherem Feld.

Tabelle 6. 1H -NMR-Spektren der Tetraäthylammonium-imido-pentacarbonylmatalate(O), bezogen auf i. TMS.

Verbindung	LM	τ	Zuordnung	Intensitätsverhältnis	Multiplizität
1a	$C_6H_5NO_2$	6,43	$\underline{CH_2-CH_3}$	2	Q ¹⁾
		7,46	$\underline{CH_2-CH_2}$	1	S
		8,50	$\underline{CH_3-CH_2}$	3	T ^T
1b	$C_6H_5NO_2$	6,45	$\underline{CH_2-CH_3}$	2	Q
		7,45	$\underline{CH_2-CH_2}$	1	S
		8,50	$\underline{CH_3-CH_2}$	3	T ^T
1c	$C_6H_5NO_2$	6,46	$\underline{CH_2-CH_3}$	2	Q
		7,41	$\underline{CH_2-CH}$ 2	1	S
		8,50	$\underline{CH_3-CH_2}$	3	T ^T
1b'	CH_2Cl_2	2,26	Ph-H	5	M
		7,62	$\underline{CH_2-CH_2}$	1	S
	$CDCl_3$	2,27	Ph-H	5	M
		7,58	$\underline{CH_2-CH_2}$	1	S
Succinimid	$C_6H_5NO_2$	7,17	$\underline{CH_2-CH_2}$	-	S

1) S=Singulett, D=Dublett, T^T=Triplet, das nochmals in ein Triplet aufgespalten ist, Q=Quartett, M=Multipl. (Multiplett).

Fortsetzung von Tabelle 6

1c'	CDCl ₃	2,05-2,53 3,57	Ph- <u>H</u> <u>CH</u>	10 1	M S
Maleinimid	CDCl ₃	3,28 3,30	<u>CH</u>	-	D
17c	CH ₂ Cl ₂	2,08-2,41 6,85 8,75	Ph- <u>H</u> <u>CH</u> ₂ -CH ₃ <u>CH</u> ₃ -CH ₂	1 2 3	M Q T ^T
Saccharin	CH ₂ Cl ₂	2,08	Ph- <u>H</u>	-	M
11b	CH ₂ Cl ₂	2,57	Ph- <u>H</u>	-	M
11c	CH ₂ Cl ₂	2,52 6,73 8,67	Ph- <u>H</u> <u>CH</u> ₂ -CH ₃ <u>CH</u> ₃ -CH ₂	1 2 3	Q T ^T
Phthalimid	CH ₂ Cl ₂	2,17	Ph- <u>H</u>	-	M

4.2. ¹⁴N-NMR-Messungen

Die Metall-N-Bindung wird auch durch die ¹⁴N-NMR-Spektren der Imidokomplexe gestützt. Metallkomplexe mit direkter Metall-Stickstoff-Bindung zeigen gegenüber dem freien Liganden eine Verschiebung des ¹⁴N-NMR-Signales nach höherem Feld. Wie Tabelle 7 zeigt, erscheinen in den Imidokomplexen die ¹⁴N-NMR-Signale bei höherem Feld im Vergleich zu den freien Imiden.

Tabelle 7. ^{14}N -chemische Verschiebungen (in ppm) von Imido-pentacarbonylmetallaten, bezogen auf das Signal einer wässrigen, gesättigten NaNO_3 -Lösung als externer Standard.

Verbindung	$\delta(\text{NO})_3$	$\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freier Ligand})$	LM
Succinimid	+214 ^{a)}	-	H_2O
1c'	+235	+21	CH_2Cl_2
Cyclohexan-1,2-dicarboximid	+224	-	Aceton
3b'	+258	+34	Aceton
Saccharin	+149	-	DMSO
17c'' ^{b)}	+197	+48	DMSO

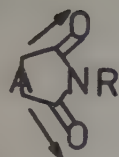
a) D.Herbison u. R.E.Richards, Mol.Phys. 8, 19(1964): +199 ppm.

b) Kaliumsalz

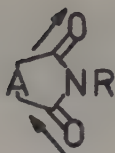
4.3. IR-spektroskopische Untersuchungen

4.3.1. Absorptionen des Imidanions

In cyclischen Imiden, ihren freien und komplexgebundenen Anionen findet man zwei charakteristische CO-Absorptionen (siehe Tabelle 7 und 8): eine hochfrequente und wenig intensive Bande der symmetrischen (in phase) CO-Valenzschwingung und eine Bande hoher Intensität der antisymmetrischen (out of phase) CO-Valenzschwingung ¹⁰⁴):



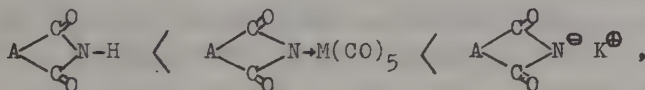
$\nu_s(\text{CO})$



$\nu_{as}(\text{CO})$

$\text{A} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{o-C}_6\text{H}_4 \text{ usw.}$

Für die Größe dieser Aufspaltung werden die mechanische Kopplung der beiden CO-Gruppen ¹⁰⁵⁾ und vor allem elektromische Effekte ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾ verantwortlich gemacht. Die Aufspaltung und damit die Wellenzahldifferenz $\Delta\nu = \nu_s(\text{CO}) - \nu_{as}(\text{CO})$ nimmt zu mit zunehmender Elektronendichte im Imidsystem, die von Substituenten am N-Atom der Imide ¹⁰⁸⁾ oder am aromatischen Ring des Phthalimids beeinflusst wird (siehe Tabelle 7 und 8). Die $\Delta\nu$ -Werte steigen daher in der Reihe



und in den Tetraäthylammonium-pentacarbonylmetallaten in der Reihe an

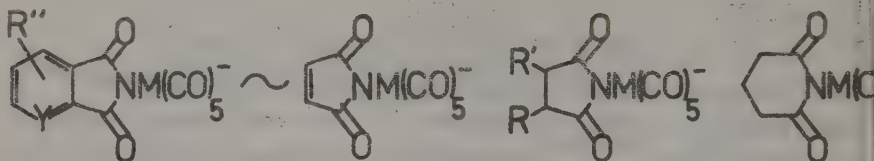
μ -Pyromellitsäurediimid 3- und 4-Nitrophthalimid
4-Aminophthalimid = Phthalimid.

Die beobachteten Aufspaltungen in den Imidokomplexen beweisen eine Metall-Stickstoff-Koordination. Eine Sauerstoff-Metall-Bindung in den Imido-pentacarbonylmetallaten verhindert die Kopplung zwischen den beiden CO-Gruppen, da unterschiedliche CO-Bindungen vorliegen ¹⁰⁹⁾ x), wie z.B. in den Verbin-

x) Koordinieren beide O-Atome in Imidokomplexen wie $2\text{TiCl}_4 \cdot \text{HN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ an zwei Metallatome, beobachtet man jedoch zwei CO-Absorptionen ¹⁰⁹⁾.

dungen $K_2[M(\text{Imid})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]$ ($M=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; Imid = Phthalimid, Succinimid, Glutarimid) ¹¹⁶).

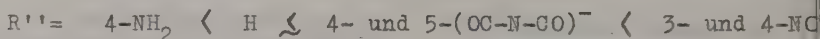
Mit zunehmender Größe des cyclischen Imidringes sinkt die $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Frequenz in der Reihe



$Y=\text{CH}$ oder N

da das Sauerstoffatom in den CO-Gruppen weniger elektronegativ wird, je größer der Ring ist ¹⁰⁷). Die CO-Valenzschwingungen der OC-N-CO-Gruppe in den Derivaten des Succinimids (Cyclohexan-, Cyclohexen-, Norbornen-, Dihydroanthracen- und Cyclopentanverbindungen) werden von den Substituenten R und R' wenig beeinflusst.

Elektronegative Gruppen Y oder R'' erhöhen dagegen in aromatischen Phthalimido-komplexen die $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Frequenz in der Reihe



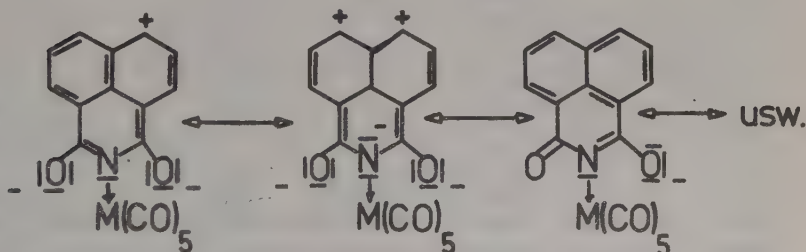
entsprechend einem zunehmenden CO-Doppelbindungsanteil in der Imidgruppe und abnehmender $\Delta\nu(\text{CO})$ -Werte. Eine Abnahme der Elektronendichte im konjugierten OC-N-CO⁻-System erhöht die CO-Imidfrequenz, vermindert aber die $\Delta\nu(\text{CO})$ -Werte.

n-koordinierte Metallkomplexe des Maleiminimidanions sind - im Gegensatz zu π -Komplexen des Neutralliganden ^{111, 112}) wie das freie Maleiminidation unbekannt. Der gegenüber Phthalimid kleinere Ring des Maleiminimids im Wolframcarbonyl-komplex hat eine tiefere $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Absorption. Die Konjugation

der π -Elektronen der C=C-Bindung mit den CO-Gruppen (abnehmende CO-Imidfrequenzen) des komplex gebundenen Maleinimid-anions überwiegt offensichtlich dem Einfluß der Ringgröße (zunehmende CO-Imidfrequenz) auf die CO-Frequenz des Imid-systems.



Bei den sechsgliedrigen, cyclischen Imidokomplexen beobachtet man ebenfalls -entgegen der Erwartung - eine höhere CO-Imidfrequenz des Glutarimids gegenüber 1,8-Naphthalimid. Konjugation der π -Elektronen des Aromaten mit den π -Elektronen der Imidgruppe führen in 1,8-Naphthalimido-verbindungen zu einer Abnahme der CO-Imidfrequenz ¹⁰⁰⁾:



Die Absorptionen der antisymmetrischen CO-Valenzschwingungen der aromatischen Alkaliimide ¹⁰⁴⁾ und ihrer Komplexverbindungen sind häufig aufgespalten als Folge der Konjugation der CO-Gruppe mit dem aromatischen Ringsystem. Die Intensität der in diesem Bereich auftretenden Absorptionen der aromatischen Skelettschwingungen ¹¹⁴⁾ nimmt zu, die der CO-Imidabsorption

Tabelle 7. CO-Valenzschwingungen und $\Delta\nu(\text{CO})$ -Werte (cm^{-1}) der Imidgruppe in neutralen Imiden und ihren Alkalisalzen (aufgenommen in KBr).

1. Aliphatische Imide		$\nu_s(\text{CO}), \text{m}$	$\nu_{as}(\text{CO}), \text{st}$	
Imidanion X^-	HX ¹⁾	$\Delta\nu$	KX	$\Delta\nu$ ²⁾
1	1774 1704	70	1709 1579 br ³⁾	130
2	1773 1704	69	1706 ? ⁴⁾ 1595 ?	111
3	1761 1709	52	1669 ⁵⁾ 1577	92
20 ¹⁰⁾	1764 1707	57		
	1781 1726 ⁷⁾	55		
4	1752 1706	46	1692 ⁶⁾ 1565, 1553	133
5	1768 1705	63	1689 1562 br ⁸⁾	127
6	1754 1701	53	1702 ⁸⁾ 1563	139
8	1785 1727	58	1694 1575	119
18	1783 1704		1706 ⁶⁾ 1565	141
9	m e h r e r e B a n d e n			
10	1665 1702	37 ⁹⁾	1631 ⁸⁾ 1548	83

1) Schultern nicht berücksichtigt; ein Teil der neutralen Imide ist in der Literatur vermessen worden ^{104, 109, 51}).

2) $\nu_s(\text{CO}) - \nu_{as}(\text{CO})$; bei aufgespaltenen Banden Mittelwerte verwendet.

3) br = breit

4) Aus Maleinimid und Natriumamid hergestelltes Natriumsalz.

5) Aufgenommen in Äthylenglykol

6) Aufgenommen in Nujol

7) Aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung

8) Aufgenommen in Hostaflon

9) $\nu_{as}(\text{CO}) - \nu_s(\text{CO})$

10) 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarboximid

Fortsetzung von Tabelle 7

2. Aromatische Imide $\nu_s(\text{CO}), \text{m} / \nu_{\text{as}}(\text{CO}), \text{st}$

11	1722			22	1705		
	1750				1607		112
					1593		
					1579		
12	1764	3448	¹¹⁾		1681	3233	¹¹⁾
	1751	3356		49	1590	3327	91
		3240				3387	
13	1771	1538	¹²⁾		1733	1536	¹²⁾
	1708	1358		63	1626	1370	107
						1357	
14	1792	1549	¹²⁾		1712	1531	¹²⁾
	1705	1350		87	1600	1346	112
15	1768				1678		
	1743			45	1647		53
	1703				1622		
					1606		
19	1773				1699		
	1695			78	1618		81
16	1703				1632		
	1683			20	1545		84
					1551		
17	1717	¹³⁾ 1333	¹⁴⁾		1647	¹³⁾ 1251	¹⁴⁾
		1174		-		1155	-

11) $\nu_{\text{NH}, \text{s}}$

12) $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) / \nu_{\text{s}}(\text{NO}_2); \text{st}$

13) $\nu(\text{CO}), \text{st}$

14) $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) / \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2); \text{st}$

Tabelle 3. CO-Valenzschwingungen und $\Delta\nu(\text{CO})$ -Werte (cm^{-1}) der Imidgruppe in Imido-pentacarbonylmatalaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Komplex	$\nu_s(\text{CO}), s^1)$	$\nu_{as}(\text{CO}), st^1)$	$\Delta\nu$	Phase
1a	1706 1709	1625,5 1615,5	80 93	KBr CH_2Cl_2
1b	1700 br 2) 1711	1619 1611	81 100	KBr CH_2Cl_2
1c	1706 1708	1623 1616	83 92	KBr CH_2Cl_2
1a'	1707	1616 3)	91	KBr
1b'	1703	1616	87	KBr
1c'	1708	1621	77	KBr
2c'	1710 1729	1634 1635	76 94	KBr CH_2Cl_2
3a'	1709	1609	100	KBr
3b'	1709	1613	96	KBr
3c'	1713	1618	95	KBr
4b	1704 -	1610 1610	94 -	KBr CH_2Cl_2
5b	1710 br 1709	1609 1604	94 105	KBr CH_2Cl_2
5c	1710 1711 2)	1611 1608	99 103	KBr CH_2Cl_2
5b'	1705 1709 4)	1605 5) 1604	100 105	KBr CH_2Cl_2

1) Genauigkeit $\pm 2\text{cm}^{-1}$

Folgende Banden wurden nicht berücksichtigt, da sie in den KBr-Spektren nicht auftreten:

2) 1722 ss, 4) 1723 ss

Aromatenbanden:

3) 1605, 1582 s-m 5) 1625, 1581 Sch

Fortsetzung von Tabelle 8

6a	1705	1612	93	KBr
	1704 6)	1608	96	CH ₂ Cl ₂
6b	1702	1614, 1608 7)	90	KBr
	1708 6)	1609	99	CH ₂ Cl ₂
6c	1706 br	1625, 1613 7)	87	KBr
	1706	1613	93	CH ₂ Cl ₂
6a'	1705	1612	93	KBr
	1704	1614	90	CH ₂ Cl ₂
6b'	1705	1612	93	KBr
	1704	1614	90	CH ₂ Cl ₂
7c	1710	1612 8)	98	KBr
	1705	1619 8)	86	CH ₂ Cl ₂
8a	1714	1623	91	KBr
	1708 9)	1612	96	CH ₂ Cl ₂
8b	1713	1613	100	KBr
	1713 6)	1611	102	CH ₂ Cl ₂
	1712	1609	93	DMSO
8c	1714	1623	91	KBr
	1708	1617	101	CH ₂ Cl ₂
18b	-	1622	-	KBr
	1728	1617	111	CH ₂ Cl ₂
18c	1716	1626	110	KBr
	1712	1625	107	CH ₂ Cl ₂
10b'	1648	1584, 1572 7)	70	KBr
	1637 10)	1576	61	CH ₂ Cl ₂
10c'	1650	1587, 1572 7)	70	KBr
	1653	1581	72	CH ₂ Cl ₂

Folgende Banden blieben unberücksichtigt:

6) 1726 ss 8) 1598 s 9) 1727 ss

7) Dublett

10) 1712 s, Zers.?

Fortsetzung von Tabelle 8

11a ¹¹⁾	1718 ¹²⁾ 1720 ¹³⁾	1636 (1613, 1606, 1598) 1638 (1613, 1598)	82 KBr 82 CH ₂ Cl ₂
11b	1717 ¹²⁾ 1719 ¹⁴⁾	1636 (1626, 1613, 1557) 1637 (1598)	81 KBr 82 CH ₂ Cl ₂
11c	1719 ¹³⁾ 1723 ¹³⁾	1640 (1616, 1604, 1589) 1643	79 KBr 80 CH ₂ Cl ₂
11a'	1722	1639 (1613, 1603)	83 KBr
11b'	1722	1639 (1613, 1603, 1582)	83 KBr
11c'	1721	1642 (1621, 1603, 1582)	79 KBr
12b	1710 br 3517 ¹²⁾ 3378 ¹²⁾ 1710 br	1629 (1606, 1586) 1634 (1619 δ_{NH})	81 KBr 76 CH ₂ Cl ₂
13a	1722 1534 ¹²⁾ 1362 ¹²⁾ 1721	1644 (1604) 1643	78 KBr 78 CH ₂ Cl ₂
13b	1723 1534 ¹²⁾ 1361 ¹²⁾ 1351 ¹²⁾ 1713	1646 (1606) 1651	77 KBr 62 DMSO
13c	1726 1533 ¹²⁾ 1361 ¹²⁾ 1722 ¹⁵⁾	1650 (1628, 1606) 1650 (1631, 1607)	76 KBr 72 CH ₂ Cl ₂
14a	1722 ¹⁶⁾ 1532 ¹²⁾ 1337 ¹²⁾	1646 (1607, 1615)	76 KBr
14b	1720 1532 ¹²⁾ 1337 ¹²⁾ 1711	1646 (1618, 1608) 1642 (1620, 1607)	74 KBr
14c	1726 1534 ¹²⁾ 1338 ¹²⁾ 1721	1651 (1619, 1609) 1646 (1620, 1607)	69 CH ₂ Cl ₂ 75 KBr 75 CH ₂ Cl ₂

Fortsetzung von Tabelle 8

15a	- 17)	1639 (1616, 1601, 1628)	- KBr
	-	1646 (1619, 1603)	- CH ₂ Cl ₂
15b	1718 18)	1639 (1616, 1599)	79 KBr
	1708 19)	1648 (1618, 1600)	60 CH ₂ Cl ₂
15c	- 17)	1653	- KBr
	- 17)	1649 (1622, 1600)	- CH ₂ Cl ₂
16a	-	1554 (1543)	- KBr
16b	-	1554 ²⁰⁾ (1568, 1542)	- KBr
16c	-	1558 ²¹⁾ (1575)	- KBr
19a	1703	1633	70 KBr
	1703	1632	71 CH ₂ Cl ₂
19b	1715 16)	1634	81 KBr
	1711 22)	1634	77 CH ₂ Cl ₂
	1718 23)	1639	79 DMSO
19c	1716 23)	1641	75 KBr
	1711 22)	1639	72 CH ₂ Cl ₂
	1719	1645	74 DMSO
19b'	1712	1639 (1613, 1580)	73 KBr
19c'	1722	1645	77 KBr

11) Die im Folgenden in Klammern angegebenen Zahlen sind Aromatenbanden.

Folgende Banden blieben unberücksichtigt:

12) 1686 13) 1739 14) 1738 15) 1746 16) 1733 18) 1751
19) 1731 22) 1740 23) 1736

17) Selbst bei hohen Konzentrationen zu intensitätsschwach.

20) Mittelwert des Triplets 1543, 1554, 1566

21) Mittelwert des Triplets 1542, 1554, 1568

Tabelle 9. Charakteristische Absorptionen (cm^{-1}) des Paraban-
säureanions in den Tetraäthylammonium-parabanato-
komplexen des Cr, Mo und W, aufgenommen in KBr.

Verbindung:

9a	9b	9c	
3225 s-m	3236 s-m	3226 s-m	ν_{NH}
1790 ss	1802 ss	1799 s	} ν_{CO}
1756 m	1788 s	1788 ss	
1738 m		1756 m	
1718 s	1735 m	1738 m	
1672 s		1678 s-m	
1652 m	1653 m	1657 m	
1636 s-m	1637 m	1635 s-m	

Tabelle 10. Charakteristische Absorptionen des Saccharinaniums
in Saccharidopentacarbonylmetallaten (cm^{-1}).

Verbin- dung	$\nu(\text{CO}), \text{m}$	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2, \text{m}$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2, \text{m}$	Phase
17a	1653,5 1657	1284 - 1)	1151 1150	KBr CH_2Cl_2
17b	1654 1657	1283 - 1)	1153 1151	KBr CH_2Cl_2
17c	1657 1659	1283 - 1)	1165, 1152 1165, 1149	KBr CH_2Cl_2
17a'	1661, 1653	1284	1153	KBr
17c'	1668	1285	1151	KBr
17b', 2)	1664, 1639 1660	1284	1153	KBr DMSO

1) Überdeckt von Lösungsmittelbande

2) NMe_4 -Salz

ab. In vielen Verbindungen beobachtet man in Lösung eine sehr intensive Bande, umgeben von Absorptionen mittlerer Intensität, die auf Grund der $\Delta\nu$ -Werte und einem Vergleich mit analogen Komplexen eindeutig als $\nu_{as}(\text{CO})$ zugeordnet werden kann.

In der planaren ¹¹⁵⁾ Parabansäure, ihren Salzen und Komplexen treten im Bereich der C=O-Valenzschwingungen mehrere Banden auf, die durch Kopplung der CO-Imidgruppen entstehen (Vgl. Tab. 9).

Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{SO}_2)$ -Frequenzabnahme der Derivate des Saccharins vom neutralen Saccharin über die Saccharidokomplexe zum Natriumsaccharid ist vergleichbar mit dem Absinken der CO-Imidfrequenz in den Imidverbindungen (Vgl. Tabelle 10, 11).

Tabelle 11. Charakteristische Absorptionen des Saccharins (HX) und seinen Verbindungen (Wellenlängen in cm^{-1}).

Verbindung	$\nu(\text{CO}), \text{st}$	$\nu_{as}(\text{SO}_2), \text{st}$	$\nu_s(\text{SO}_2), \text{st}$
HX	1717	1333	1174
$[(\text{CO})_5\text{MX}]^-$	1639-1668	1283-1285	1153-1165
NaX	1647	1251	1155
$(\text{PPh}_3)_2\text{PtX(H)}^{102)}$	1680 (?)	-	1155, 1175
$\text{CoX}_2 \cdot 2\text{Pyridin}^{116)}$	1615	1280	1150

Von den Imidokomplexen der Metallkationen ^{102, 103, 116-147)}, insbesondere Succinimido- und Phthalimidoverbindungen mit Nebengruppenmetallkationen, wie z.B. $\text{Cu}[\{\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4\}_2(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{139)}$, $\text{K}[\text{Au}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\}_2\text{Br}]^{117)}$, $\text{Pd}[\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]_2(\text{PPh}_3)_2^{102)}$ und den Elementen der 4. Hauptgruppe $\text{Si}^{103, 141)}$, $\text{Sn}^{143-146)}$ und $\text{Pb}^{147)}$ sind einige in

den letzten Jahren IR-spektroskopisch untersucht worden. Da die CO-Imidfrequenz ein Maß für den ionischen Charakter des komplex gebundenen Imidanions ist, nimmt der kovalente Anteil des Succinimidanions in den Verbindungen der Si-, Sn- und Iridiumkomplexe zu den Metall(O)-, Cu(II)- und Nickel(II)-komplexen ab (Siehe Tabelle 12).

Tabelle 12. CO-Imidfrequenzen des komplexgebundenen Succinimidanions (X^-). Wellenlängen in cm^{-1} .

Verbindung	Lit.	$\nu_s(\text{CO})$	$\nu_{as}(\text{CO})$
R_3SiX	103	1761-1768	1692-1700
Me_3SnX	143	-	1650
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrX}$	138	1719	1632
$\text{NAt}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$		1700-1706	1619-1626
$\text{Cu}(\text{amin})_2\text{X}_2$	135		
$\text{Ni}(\text{amin})_2\text{X}_2$	135	1697-1717	1601-1629

In Aminkomplexen des Cu(II) und Ni(II) $\text{M}(\text{amin})_2\text{X}_2$ (amin=primäres, aliphatisches Amin) sinken die CO-Imidfrequenzen mit zunehmend elektronenziehenden Gruppen R im aliphatischen Amin RNH_2 . Die Abnahme der Elektronendichte am Metall wird auf das Imid übertragen. Nach UV-Messungen nimmt man eine Metall-Imid- π -Bindung in diesen Komplexen an ¹³⁵).

4.3.2. Metallcarbonyl-CO-Absorptionen und -Kraftkonstanten

Für die Punktgruppe O_{4v} oktaedrischer Pentacarbonylmetallkomplexe $M(CO)_5L$ oder $[M(CO)_5X]^-$ (L=neutraler Ligand, X = Anion) sind drei IR-aktive $\nu(CO)$ -Banden zu erwarten ¹⁷⁴):

Eine hochfrequente und wenig intensive Bande der Rasse $A_1(2)$, eine sehr intensive Bande der Rasse E mit geringerer Frequenz und eine Bande mittlerer Intensität der Rasse $A_1(1)^X$. Zusätzlich beobachtet man in allen Imidokomplexen der Metallhexacarbonyle eine vierte, schwache Absorption oder Schulter, die der bei idealer O_{4v} -Symmetrie IR-verbotenen Schwingung der Rasse B_1 zuzuordnen ist. Sie tritt auch in Neutralkomplexen $M(CO)_5L$ infolge Symmetrieeerniedrigung durch den Liganden L auf ^{148, 154-156}). Die ideale Oktaedersymmetrie wird auch in den Imido-pentacarbonylmetallaten durch die großen anionischen Liganden, die höchstens zweizählige Symmetrie besitzen, gestört. Eine Zunahme der Intensität der B_1 -Schwingung, wie in der Reihe $Mn(CO)_5Cl$, $Mn(CO)_5Br$ und $Mn(CO)_5J$ ¹⁵⁷) mit zunehmendem Atomgewicht des Liganden, konnte in den Imidokomplexen nicht gefunden werden.

x) Auch andere Bezeichnungen sind in der Literatur zu finden:

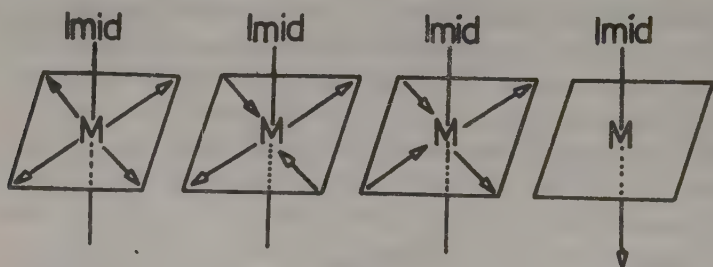
A_1^b : 6b).

A_1 : z.B. ¹⁴⁸).

$A_1(\text{radial})$: ^{149, 150})

$A_1(1)$, mit der die höherfrequente Absorption bezeichnet wird: ¹⁵¹⁻¹⁵³).

Die vier beobachteten CO-Valenzschwingungen in $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Imid}]^-$ (siehe Tab. 13 und Abb. 2) lassen sich durch folgende Schwingungsbilder darstellen:



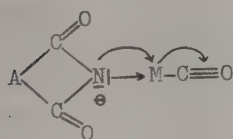
Rasse:	$A_1(2)$	B_1	E	$A_1(1)$
Intensität:	s	ss oder Schulter	st	m

abnehmende CO-Frequenz $\rightarrow$

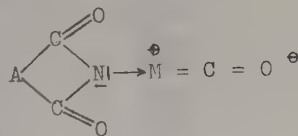
Die zwischen der $A_1(2)$ - und E-Absorption liegende B_1 -Bande ist nicht die T_{1u} -Schwingung der als eventuelle Verunreinigung vorliegenden Metallhexacarbonyle. Dies konnte durch Ramanspektren (siehe Tab. 21) und durch Zugabe einer stark verdünnten Methylenchlorid-Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu einer Lösung von Tetraäthylammonium-1,8-naphthalimido-pentacarbonylchromat(0) nachgewiesen werden. Der Komplex zeigt eine als B_1 -Schwingung angenommene schwache Absorption bei $1962,5 \text{ cm}^{-1}$. In Gegenwart von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ tritt eine neue Bande bei 1979 cm^{-1} auf, die beim Verdünnen der Lösung nicht mit der Bande bei $1962,5 \text{ cm}^{-1}$ zusammenfällt. Reines, in CH_2Cl_2 gelöstes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ absorbiert bei $1984,1 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁵⁸). (Die Differenz ist vermutlich auf den Einfluß des dissoziierten Komplexes auf die T_{1u} -Valenzschwingung zurückzuführen).

Die Intensität der hochfrequenten $A_1(2)$ -Bande in Pentacarbonylmittelkomplexen ist in zahlreichen Arbeiten diskutiert worden (vgl. ¹⁵⁹) und dort zitierte Literatur). Sie wird

unter anderem durch Kopplung zwischen den beiden A_1 -Schwingungen und durch das transversale Bindungsmoment in den vier äquatorialen CO-Gruppen bestimmt. Die Lage der $A_1(2)$ -Schwingung ändert sich in Neutralkomplexen $M(CO)_5L$ nur wenig, wenn man das Donor- bzw. Acceptorverhalten der Liganden L variiert^{160,161}). Dagegen wird wie erwartet die intensivere $A_1(1)$ -Schwingung erheblich von der Art des zu dieser CO-Gruppe trans-ständigen Liganden beeinflusst. Gegenüber einem Neutralliganden L in $M(CO)_5L$ verschiebt sich die $A_1(1)$ -Frequenz in den Anionen der Imido-pentacarbonylmetallaten(C) nach längeren Wellenzahlen. ($Mo(CO)_5C_6H_{11}NH_2$: 1895 cm^{-1} ¹⁶⁵); $NAt_4[(CO)_5MoN(CO)_2C_2H_4]$: 1849 cm^{-1}). Die negative Ladung wird in den anionischen Verbindungen in das π^* -Orbital der CO-Gruppen übertragen. Das bedeutet einen größeren Beitrag der Resonanzstruktur (2) mit geringerer CO-Bindungsordnung:



(1)



(2)

In den Imidopentacarbonylmetallaten(C) werden die $A_1(1)$ -Schwingungen im Bereich von $1832-1868\text{ cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2 -Lösung gemessen (siehe Tab. 13), die $A_1(2)$ -Frequenzen liegen im engen Bereich von $2051-2068\text{ cm}^{-1}$; die E-Frequenzen der Wolframimidopentacarbonylmetallate(C) absorbieren bei $1907-1920\text{ cm}^{-1}$. Die zugehörigen $\nu(MC)$ -Werte ändern sich wie auch die $\delta(CO)$ in Abhängigkeit vom Imidanion kaum: $359-368\text{ cm}^{-1}$ (siehe Tab. 15). In den Imido-pentacarbonyl-

Tabelle 13. IR-Absorptionsfrequenzen der Metallcarbonylgruppen in $\text{NAt}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{Imid}]$ in cm^{-1} . ¹⁾

Verbindung	$A_1(2), s$	B_1, ss	E, st	$A_1(1), m$
1a	2059	1959 Sch	1908	1843
1b	2062	1967 Sch	1919	1849
1c	2058	1958 Sch	1909	1844
2c'	2058	1955 Sch	1908	1841
4b ²⁾	2070	-	1927	1848
5b	2062	1968	1918	1847
5c	2059	1958	1909	1842
6a	2054	1967	1917	1847
6b	2061	1968	1919	1846
6c	2058	1958	1909	1842
7c	2059	1960	1911	1847
8a	2061	1968	1918	1843
8b	2054	1968	1917	1845
8c	2058	1958	1909	1842
9a	2057,5	1967	1921	1858
9b	2066	1978	1925,5	1859
9c	2063	1965	1914	1852
10b'	2058	1972	1917	1838
10c'	2054	1952	1905	1832
11a	2055	1967	1916	1851,5
11b	2062	1968	1919	1849
11c	2059,5	1961	1910	1845
12b	2062	1969	1918	1849
13a	2057,5	1964	1919	1867
13b	2063,5	1968	1922,5	1856
13c	2061	1963	1912,5	1851
14a	2057	1969	1919	1867
14b	2064	1968	1922,5	1856
14c	2061	1963	1912,5	1851
15a	2056	1967	1919	1853,5
15b	2063	1968	1922	1854
15c	2059	1961	1911	1849
17a	2063	1975,5	1927	1864,5
17b	2068	1978	1929	1862
17c	2067	1969	1920	1858

¹⁾ Gemessen in CH_2Cl_2 -Lösung mit einem Perkin-Elmer-Gerät 325.
Genauigkeit $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

²⁾ $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$.

Fortsetzung von Tabelle 13.

18a	2058	1967	1924	1852
18b	2061,8	1967	1924	1852
18c	2059	1963	1910	1849
19a	2055	1967	1918	1858
19b	2061,8	1967	1921	1853
19c	2059	1963	1910	1849

Tabelle 14. Metallcarbonyl-CO-Absorptionen in $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{M-Imid}]$ (Wellenlängen in cm^{-1}).¹⁾

Verbindung	$A_1(2),s$	B_1,ss	E,st	$A_1(1),m$
1a'	2058		1924	1852
1a' 2)	2054	1963	1917	1847
1b'	2070		1925	1848
1c'	2067		1918	1848
3a'	2053		1926	1852
3b'	2070		1930	1852
3c'	2060		1933	1848
5a'	2060		1927	1852
11a' 2)	2059		1928	1852
12a'	2061	1963	1917	1847
13a'	2060		1922	1847
13b'	2067		1916	1847
13c'			1930	1847
13d'			1930	1847
13e'			1925	1847
13f'			1933	1847
13g'	2066	1957	1921	1847
14a'	2058	1970	1910	1842

1) Aufgenommen in Aceton-Lösung mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21; Genauigkeit $\pm 7\text{cm}^{-1}$

2) Aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung ($\pm 2\text{cm}^{-1}$)

3) Aufgenommen in 2-Methoxyäthanol

Tabelle 15. $\delta(\text{CO})$ -und $\nu(\text{MC})$ -Absorptionsfrequenzen von Tetraäthylammonium-imidopentacarbonylmetallaten(O) und einigen Halogen- und Pseudohalogenverbindungen in KBr (cm^{-1}).

Verbindung	$\delta(\text{CO}), \text{st}^1)$	$\nu \text{MC}, \text{st}^1)$
1c	589	360
2c'	592	361
5b	599	358
5c	592	361
6a	658	439
7c	588, 598	359
8a	662	450
8b	600	361
8c	590	363
9a	668	442
10b'	602	361
10c'	596	368
11a	662	448
11b	602	358
11c	596	365
13a	659	444
13c	600, 591	368
14a	659	443
14c	589, 602	362
15a	658	441
15b	601	359
15c	591, 600	359
17a	658	436
17b	602	358
17c	598	362
16a	660	448
16b	600, 609	362
16c	601	369
19c	591, 599	368
$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	591	354
$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{J}]$	583, 599	367
$\text{AsPh}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$	588	350
$\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}]^2)$	660	443

1) Nur Schwingungen der Rasse E berücksichtigt; Genauigkeit: $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.
2) Lit. 198.

molybdaten absorbieren die $\delta(\text{CO})$ und $\nu(\text{MC})$ -Schwingungen ähnlich wie die der -wolframate, während die Chromverbindung ebenso wie Neutralverbindungen $\text{M}(\text{CO})_5$ L¹⁶²) deutlich höhere Werte haben: $\nu(\text{MC})$: 436-450 cm^{-1} , $\delta(\text{CO})$: 658-668 cm^{-1} (vgl. Tab. 15).

Einfluß des Imidanions auf die $A_1(1)$ -Frequenz in Imido-pentacarbonylmetallaten(O).

Ebenso wie die Kraftkonstanten werden die CO-Frequenzen des Metallcarbonylrestes in den Imido-pentacarbonylmetallaten(O) von mehreren Faktoren beeinflusst:

- 1) Von der Basizität des Stickstoffatoms des cyclischen Imidanions. Mit zunehmendem pK_S -Wert des neutralen Imids (vgl. Tab. 19) nehmen die $A_1(1)$ -Frequenzen ab (vgl. Tab. 13). Die übrigen CO-Schwingungen werden weit weniger beeinflusst.

Mit zunehmender Basizität des Stickstoffatoms des cyclischen Imidanions nimmt somit die Elektronendichte am Metallatom zu; die negative Ladung wird insbesondere auf die trans-ständige CO-Gruppe übertragen. Aus der Abnahme der CO-Frequenz innerhalb einer Reihe von Imido-komplexen läßt sich allein nicht entscheiden, ob in dieser Richtung das σ - oder π -Donorverhalten des Liganden zunimmt oder das π -Acceptorvermögen abnimmt. Wie Tab. 16 zeigt, liegen die $A_1(1)$ -Absorptionen der Imido-pentacarbonylchromate(O) zwischen den Absorptionen der Trifluoracetato- und p-Methylthiophenolato-chromaten(O).

- 2) Vom Kation sowie vom Lösungsmittel (vgl. Tab. 13 u. 14).

- 3) Bei gleichem Imidanion gilt für die $A_1(1)$ -Frequenz die Reihenfolge:

aliphatisches Imidanion	Mo	>	Cr	~	W
aromatisches Imidanion	Cr	>	Mo	~	W

- 4) Es besteht eine elektronische Wechselwirkung zwischen der Imid-CO-Gruppe und der Metallcarbonyl-CO-Gruppe. Mit wenigen Ausnahmen beobachtet man bei gleichem Imidanion in Imido-pentacarbonylmetallaten(O) mit zunehmender $A_1(1)$ -CO-Frequenz eine Abnahme der ν_{as}^{CO} -Imid-Frequenz.

Tabelle 16. $A_1(1)$ -CO-Frequenzen (cm^{-1}) einiger substituierter Pentacarbonylchromate(O) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}^-$ in CH_2Cl_2 -Lösung.

X^-	$\nu(\text{CO}) A_1(1)$	Literatur
CF_3COO	1844	27
11	<u>1852</u>	
C C- CH_3	1853	5
C C-Ph	1861	5
13	1867	
J	<u>1867</u>	6
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$	1871	26
C_4F_7	1872	44
CN	1879	19b
NCS	1886	173
GeCl_3	1937	21
SnCl_3	1938	21

Diese Beobachtungen sprechen für eine zunehmende π -Donoreigenschaft des N-Imidatoms oder für eine verstärkte M-N- σ -Bindung, die zur Zunahme der ν_{as}^{CO} -Frequenz, aber zu einer Abnahme der $A_1(1)$ -CO-Frequenz führen. Eine M-N- $d\pi \rightarrow p\pi$ -Wechselwirkung ist nur denkbar, wenn das Imidanion in der Ebene der vier Metallcarbonylgruppen der Komplexe liegt (1):

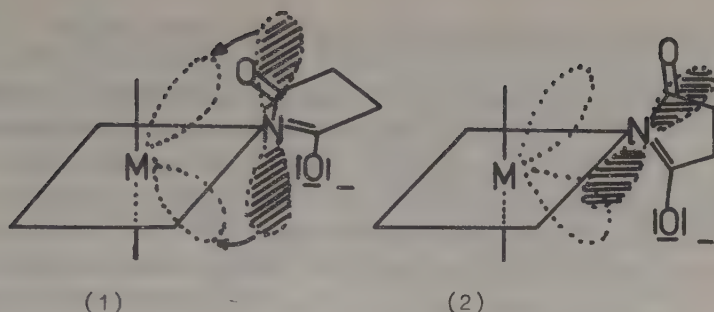
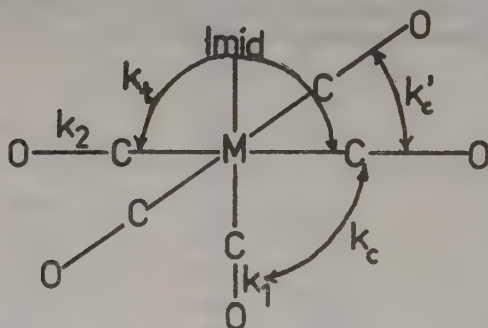


Tabelle 17. Vergleich der $\text{CO-A}_1(1)$ -Frequenz mit der $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Frequenz (cm^{-1}) in Imidopentacarbonylmetallaten in CH_2Cl_2 -Lösung.

Verbindung	$\nu(\text{CO}) \text{ A}_1(1)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
11a	1851,5	1637,5
11b	1849	1637
11c	1845	1642,5
1b	1849	1611
1c	1844	1616
1a	1843	1615,5
6a	1847	1608
6b	1846	1609
6c	1842	1613
6b	1847	1604
6c	1842	1608
8a	1847	1608
8b	1843	(1611)
8c	1839	1617
10b'	1838	1576
10c'	1832	1581
18b	1851	1617
18c	1845	1625
13a	1867	1643
13b	1856	1647
13c	1851	1650
14a	1857	1641
14b	1854	1642
14c	1853	1646
15b	1854	1647,5
15a	1853,5	(1646)
15c	1849	1649

Einfluß der Imidanionen auf die CO-Kraftkonstanten

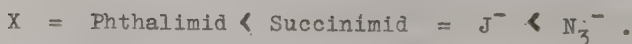
Die nach dem angenäherten Verfahren von COTTON und KRAIHANZEL^{154,163)} berechneten CO-Kraftkonstanten k_1 (Kraftkonstante der zum Anion trans-ständigen CO-Gruppe) und k_2 (Kraftkonstante der vier äquatorialen CO-Gruppen) zeigen, wie auch in zahlreichen Neutralkomplexen^{152-154,163-172)} und einigen anionischen Verbindungen $M(CO)_5L$ bzw. $M(CO)_5X^-$ ^{21,46,93)}, die Beziehung $k_2 > k_1$. Die trans-ständige CO-Gruppe übernimmt mehr die negative Ladung vom Zentralmetallatom als die vier äquatorialen CO-Gruppen. Nach¹⁶⁵⁾ entsprechen



die k_1 -Werte ($14,20-13,01 \frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}}$, vgl. Tab.19) einer formalen CO-Bindungsordnung von ca. 2,1-2,2; die äquatorialen CO-Gruppen haben eine CO-Bindungsordnung von ca. 2,4 ($k_2 = 15,81-15,50 \frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}}$). Wie erwartet, sind k_1 und k_2 in Neutralkomplexen $M(CO)_5L$ größer als in den anionischen Imido-pentacarbonylmetallaten(O). k_1 ist die Wechselwirkungskraftkonstante, für die gilt:

$$k_1 = k_c = k_c' = 1/2 k_t$$

k_1 nimmt in der Reihe der $AsPh_4[(CO)_5WX]^-$ -Verbindungen zu:



(vgl. Tab. 18). Das Succinimidanion hat demnach einen ähnlichen Einfluß auf die CO-Gruppen des Carbonylwolframat(O) wie Jodid. Der hohe k_1 -Wert in Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolframat(O) kann entweder auf eine schwache W-N- σ -Bindung, eine schwache π -Donorbindung des Azids oder eine stärkere Übernahme von Metall-d-Elektronen in π^* -Orbitale des N_3^- -Ions im Vergleich zu den Imidanionen und J^- zurückgeführt werden.

In Tabelle 18 sind einige k_1 -Werte substituierter Penta-carbonylwolframate(O) zusammengestellt:

Tabelle 18. k_1 (mdyn/Å) von neutralen $(W(CO)_5L)$ und anionischen $(W(CO)_5X^-)$ -Komplexen des Wolframs.

X^- oder L	k_1	Literatur
$SnCl_3^-$	15,42	21
$C_6H_5NH_2$	14,65	148
Pyridin	14,59	148
CN^-	14,34	a)
$o-NH_2-C_6H_4COO^-$	13,49	b)
Br^-	13,96	93
Cl	13,94	93

a) Berechnet nach Literaturangaben ^{19b)}.

b) $k_2 = 15,56$; $k_1 = 0,42$ mdyn/Å.

In Tabelle 19 sind die CO-Kraftkonstanten der Imidopentacarbonylmetallate(C) in Abhängigkeit vom pK_s -Wert des neutralen Imids zusammengestellt:

Tabelle 19. CO-Kraftkonstanten ($\text{mdyn}/\overset{\text{O}}{\text{A}}$) der Tetraäthylammonium-pentacarbonylmetallate(O) in CH_2Cl_2 -Lösung), Genauigkeit: $\pm 0,03 \text{ mdyn}/\text{A}$. (HX = neutrales Imid)

pK_s HX	Verbindung	k_1	k_2	k_1
1,88	13a	14,20	15,59	0,35
	13b	14,04	15,65	0,36
	13c	13,87	15,58	0,40
2,42	17a	13,95	15,77	0,38
	17b	13,94	15,81	0,39
	17c	13,91	15,65	0,40
2,11	14a	13,81	15,67	0,39
	14b	14,01	15,65	0,36
	14c	13,85	15,57	0,40
	19a	13,97	15,64	0,36
	19b	13,77	15,64	0,39
	19c	13,78	15,58	0,40
	15a	13,83	15,64	0,38
	15b	14,00	15,65	0,36
	15c	13,85	15,54	0,39
5,23	9a	13,97	15,64	0,36
	9b	13,75	15,81	0,41
	9c	13,85	15,61	0,40
	18b	13,84	15,65	0,38
9,35	1a	13,76	15,51	0,40
	1b	13,86	15,64	0,38
	1c	13,84	15,50	0,38
	5b	13,75	15,65	0,39
	5c	13,82	15,60	0,38
9,50	11a	13,69	15,64	0,40
	11b	13,81	15,65	0,39
	11c	13,76	15,54	0,40
	12b	13,73	15,67	0,40
	6a	13,63	15,64	0,39
	6b	13,75	15,65	0,39
	6c	13,31	15,50	0,38
	7c	13,86	15,53	0,38
	8a	13,55	15,65	0,40
	8b	13,01	15,65	0,39
	8c	13,59	15,78	0,41
	16a	13,53	15,59	0,40
	16b	13,55	15,65	0,40
	16c	13,63	15,50	0,40
	$\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{WJ}]$	13,86	15,62	0,38

Tabelle 2o. Metallcarbonyl-CO-Frequenzen (cm^{-1}) und -Kraftkonstanten ($\text{mdyn/\AA}$) einiger Tetraphenylarsonium-pentacarbonylmetallate(0) $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{MX}]^-$. ¹⁾

X^-	M	$\nu(\text{CO})$	k_1	k_2	k_3
2	W	siehe Tab.13	13,90	15,45	0,37
11	Cr	siehe Tab.14	13,82	15,58	0,36
10 ³⁾	Mo	siehe Tab.13	13,34	15,72	0,43
	W		13,75	15,40	0,37
J^-	W	2061 1966 1917 1851	13,86	15,62	0,38
		2060 ²⁾ 1917 1854	14,05 ²⁾	15,55	0,36
N_3^-	W	2076 1962 1913,5 1845,5	14,11	15,56	0,38

1) Aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 325 ; $\nu(\text{CO}) \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; k_1 u. $k_2 \pm 0,03 \text{ mdyn/\AA}$.

2) Werte in CHCl_3 -Lösung, Lit. ⁹³⁾.

3) pK_S -Wert 11,2.

4.4. Ramanspektren

Nicht alle Imido-pentacarbonylmetallate konnten wegen der Empfindlichkeit der in N_2 -gesättigten CH_2Cl_2 gelösten Verbindungen gegenüber der Laserstrahlung vermessen werden. Wie Abb. 2 und Tab. 21 zeigen, bestätigen Polarisationsgrad, Intensität und Lage der Absorptionen in den Ramanspektren ebenso wie die Kraftkonstanten die richtige Zuordnung der Metallcarbonyl-CO-Frequenzen. Die in KBr- und in Lösungsspektren nur sehr schwer aufzufindende $\nu_s(CO)$ des Imidanions tritt im Ramanspektrum als polarisierte Bande mittlerer Intensität auf. Die im IR-Spektrum gefundene, intensive $\nu_{as}(CO)$ -Absorption konnte im Ramanspektrum nur in Tetraäthylammonium-succinimido-pentacarbonylwolframat(O) zugeordnet werden. In anderen Verbindungen ist sie, ebenso wie die Raman-erlaubte Metallcarbonyl-CO-Schwingung der Rasse E, zu wenig intensiv. Die symmetrischen Schwingungen der vier äquivalenten, äquatorialen CO-Gruppen sind auch im Festkörperspektrum der Halogeno-pentacarbonylmetallate des Cr, Mo, W und Mn ¹⁷⁵⁾ intensitätsschwach. KOHLRAUSCH und Mitarbeiter ¹⁷⁶⁾ fanden in geschmolzenem Succinimid im Ramanspektrum ebenfalls die gegenüber dem IR-Spektrum inverse Intensität der CO-Imidabsorption.

5. Leitfähigkeit der Imido-pentacarbonylmetallate(O)

Die molaren Leitfähigkeiten der einkernigen Tetraäthylammonium- und Tetraphenylarsonium-pentacarbonylmetallate(O) in Aceton (siehe Tab. 22) beweisen, daß 1:1 Elektrolyte

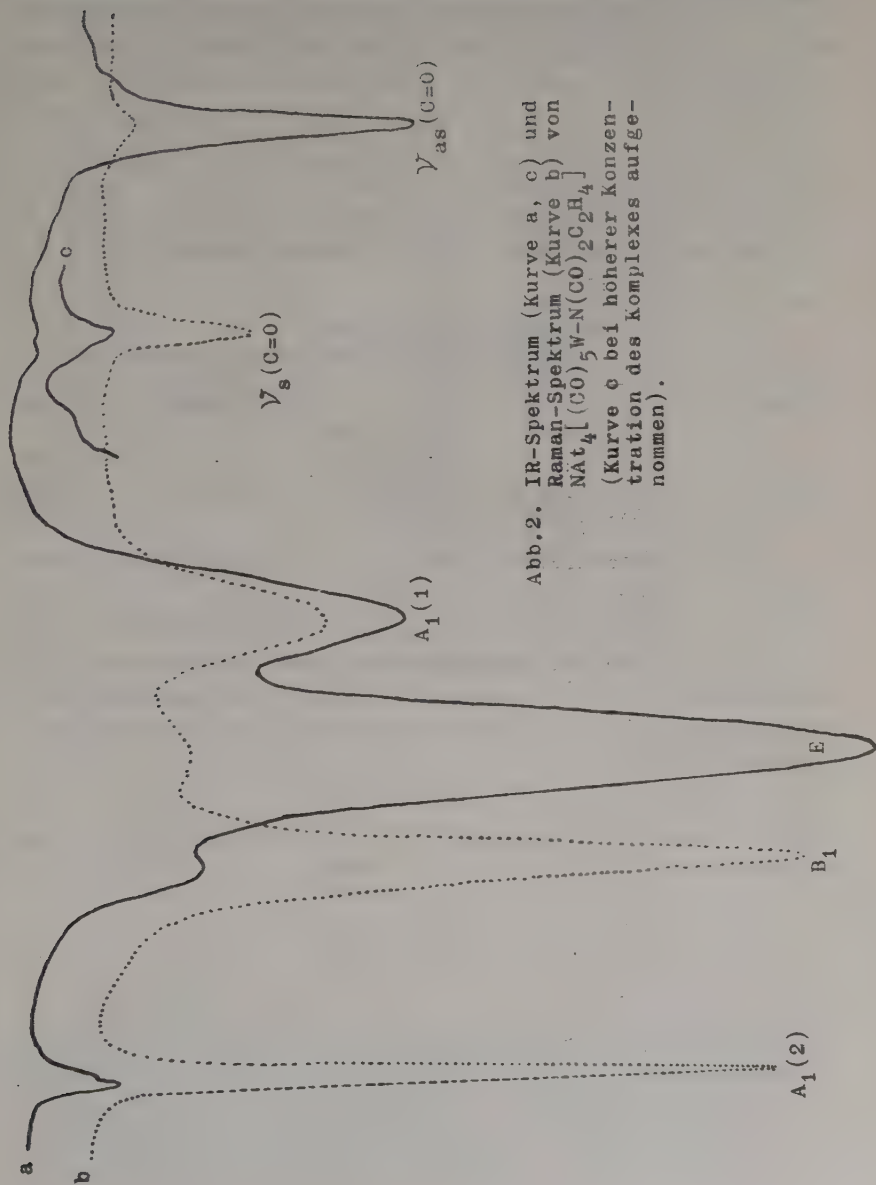


Abb. 2. IR-Spektrum (Kurve a, c) und Raman-Spektrum (Kurve b) von $\text{Na}_4[(\text{CO})_5\text{W-N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ (Kurve c bei höherer Konzentration des Komplexes aufgenommen).

Tabelle 21. Gegenüberstellung der CO-Absorptionen der Tetraäthylammonium-imido-pentacarbonylmethylate(O) im IR- und Ramanspektrum in CH_2Cl_2 -Lösung (Wellenlängen in cm^{-1}).

Verbindung	$\nu(\text{CO})$		$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	
	Raman	IR	Raman	IR
1c	2059 st,p ¹⁾	2058 s	1710 m,p	1708 ss
	1958 st,dp	1958 Sch,ss		
	1909 ss,dp	1909 st	1616 ss,dp ²⁾	1616 m
	1843 m,p	1844 m		
11a	2055 st,p	2055 s	1721 s,p	1720 ss
	1965 ₃ st,dp	1967 Sch,ss		
		1916 st		
	1853 m,p,br	1851,5 m		
11b	2064 st,p	2062 s	1721 m,p	1719 ss
	1971 ₃ st,dp	1968 Sch,ss		
		1919 st		
	1851 m,p,br	1849 m		
11c	2061 st,p	2059,5 s	1726 m,p	1723 ss
	1961 ₃ st,dp	1961 ss		
		1910 st		
	1848 m,p,br	1845 m		
17c	2067,2 st,p	2067 s		
	1969,4 st,dp	1969 ss		
	1919,6 ss,br	1920 st		
	1860,5 m,p,br	1858 m		

1) Gesättigte Lösungen, unter N_2 ; p=polarisiert, dp=depolarisiert, br=breit.

2) $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$

3) Zu intensitätsschwach, um noch genau angegeben werden zu können.

vorliegen. So zeigen z.B. Alkylammoniumsalze eine durchschnittliche molare Leitfähigkeit von $137 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ¹⁷⁷). Zweikernige, verbrückte Imidopentacarbonylmetallate(O) haben als 2:1 Elektrolyte eine deutlich höhere molare Leitfähigkeit.

Tabelle 22. Molare Leitfähigkeit der Imido-pentacarbonylmetallate(O) in Aceton bei 18-25°C ($\text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$).

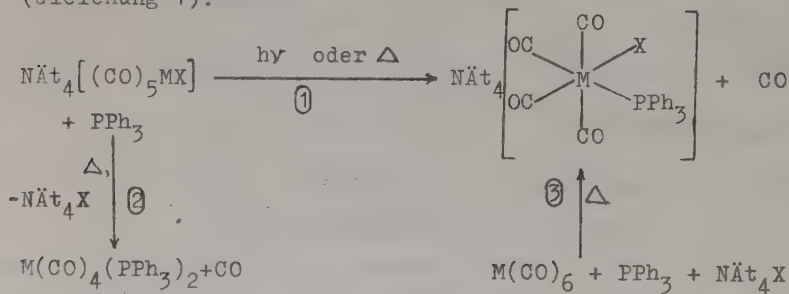
<u>Verbindung</u>	<u>Bereich</u>
$\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{M-Imid}]$	92-132
NAt_4ClO_4	154
NAt_4J	148
$\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{M-Imid}]$	93-101
$(\text{NAt}_4)_2[\{(\text{CO})_5\text{M}\}_2\text{Imid}]$	154-195

III. REAKTIONEN DER IMIDO-PENTACARBONYLMETALLATE(O)

1. Substitution von CO

1.1. Substitution einer CO-Gruppe durch PPh_3 und AsPh_3

Einige Imido-pentacarbonylmethylate(O) des Mo und W reagieren wie andere anionisch substituierte Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe ^{5,27,178}) thermisch oder photochemisch mit Triphenylphosphin zu cis-Phosphin-tetracarbonylmethylaten(O) (Gleichung 1):



Nach Gleichung 1 können folgende Verbindungen dargestellt werden:

mit $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{X}^- = 1, 11, 12, 14$

$\text{M}=\text{W}$, $\text{X}^- = 1$,

aber nicht mit

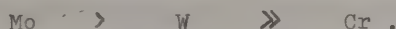
$\text{M}=\text{Mo}$, $\text{X}^- = 16$

$\text{M}=\text{Cr}$, $\text{X}^- = 11$

Während bei der thermischen Umsetzung von Tetraäthylammonium-parabanato-pentacarbonylmolybdat(O) mit überschüssigem PPh_3 Bis-(Triphenylphosphin)-molybdän-tetracarbonyl entsteht (Gleichung 2), setzt sich die analoge Phthalimido-verbindung unter gleichen Reaktionsbedingungen zum phosphinsubstitu-

ierten Anion um $\text{NAt}_4[(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4\text{M}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ bildet sich im Gegensatz zur Triphenylarsinverbindung in hohen Ausbeuten nach Gleichung 3 auch aus den Ausgangsverbindungen. Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) kann mit überschüssigem Triphenylphosphin auf 120°C erhitzt werden, ohne daß Tetraäthylammonium-phthalimid abgespalten wird, während in Halogeno-pentacarbonylmetallaten(0) schon mit geringer Überschuß an PPh_3 die Bis-Triphenylphosphin-verbindung nach Gleichung 2 bei 40°C in THF gebildet wird ¹⁷⁸). Dies deutet auf eine starke Mo-N-Bindung des Phthalimido-komplexes hin.

Für Imido-pentacarbonylmetallate(0) findet man bei der Reaktion mit PPh_3 eine abnehmende Reaktivität in der Reihe:



Phthalimido-pentacarbonylchromat(0) reagiert photochemisch nicht mit PPh_3 , wie es nach den hohen $\nu(\text{MC})$ -Werten der cis-ständigen CO-Gruppen (448cm^{-1}) gegenüber der analogen Molybdänverbindung (365cm^{-1}) zu erwarten ist.

Nach den IR-Spektren (siehe Tab.23) entstehen stets cis-Phosphin-imido-tetracarbonylmetallate(0) (Punktgruppe C_{2h} ; vier

Tabelle 23. CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) der cis-phosphin-substituierten Tetracarbonylmetallate in CH_2Cl_2 -Lösung, $\text{NAt}_4[(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4\text{MX}]$.

Verbindung							$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu_{as}(\text{C=O})$
M	X ⁻	A'(a)	A'	A'(b)	A'(c)			
W	1	2001 m	1883 st	1861 Sch,ss	1796,5 m	1709ss	1612m	
Mo	11	2015 m	1900 st	1863 ss	1806 m		1637m	
Mo	12 ¹⁾	2005 m	1884 st	1865 Sch,ss	1797m-st	1714ss	1630m	
Mo	11 ²⁾	2010 m	1891 st	1866 s	1806 m		1616m	
Mo	Br ³⁾	2005 m	1890 st	1875 s	1818 st			
W	CF_3COO^- ⁴⁾	2007 m	1880 s	1868 st	1812 st			

1) KBr-Spektrum; NH_2 : 3484 s, 3356 s.

2) KBr-Spektrum der AsPh_4 -Verbindung, verunreinigt mit 11b.

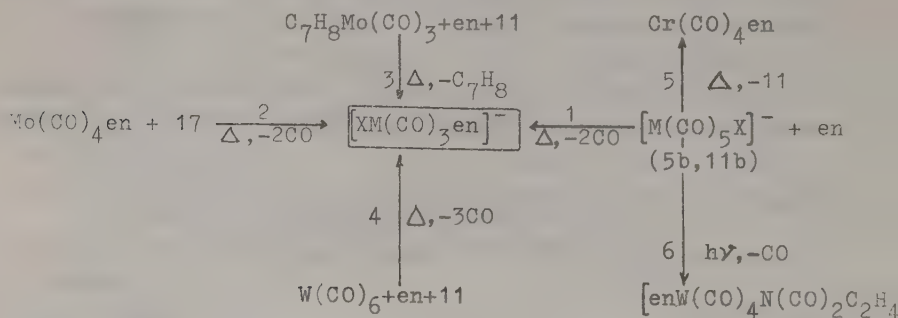
3) Lit. 178, in Diglyme

4) Lit. 27.

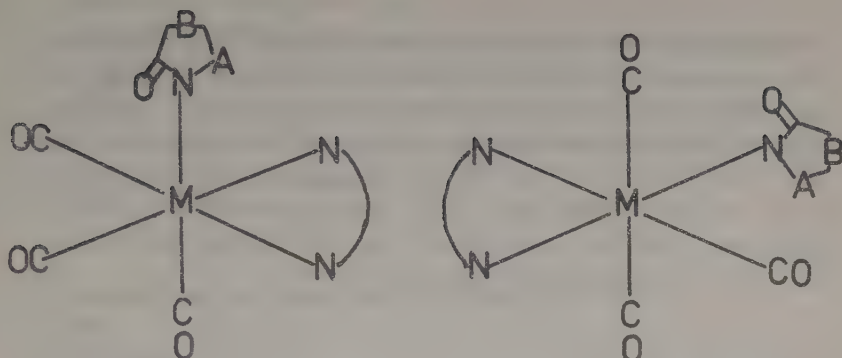
IR-aktive CO-Valenzschwingungen). Trans-Verbindungen (Punktgruppe C_{4v}) sollten nur drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zeigen.

1.2. Reaktionen der Imido-pentacarbonylmetallate(O) mit Äthylendiamin (en)

Molybdän- und Wolfram-Imido-pentacarbonylmetallate(O) reagieren mit Äthylendiamin thermisch unter Substitution von zwei CO-Gruppen (Gleichung 1). Die Imido-äthylendiamin-tricarbonyl-verbindungen lassen sich auch aus den Ausgangsverbindungen (Gl. 4), aus Cycloheptatrien-molybdäntricarbonyl (Gl. 3) und Äthylendiamin-molybdäntetracarbonyl (Gl. 2) darstellen:



Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen haben die Imido-äthylendiamin-tricarbonylmetallate(O), ähnlich den Pseudohalogenderivaten ¹⁷⁹⁾ C_{3v} -Symmetrie (mit en und Imidanion als Punktmasse) und nicht die isomere C_{2v} -Struktur, im Einklang mit der Regel, daß zu einem N-koordinierten Liganden cis-ständige CO-Gruppen reaktiver sind als trans-ständige (CO besitzt stärkeren trans-Effekt als N-Liganden!).



Die Schwingungen der Rasse E sind aufgespalten, da die Entartung durch die verschiedenen Liganden in den Tricarbonylkomplexen aufgehoben wird ¹⁸⁰. Trans-Isomere haben ebenfalls drei CO-Valenzschwingungen ($2A_1 + B_1$), die jedoch andere Intensitäten als die cis-Verbindungen haben ¹⁸⁰).

Tabelle 24. IR-Spektren anionisch substituierter Äthylendiamin-tetracarbonylmethylate $(O) M(CO)_3 enX^-$, Wellenlängen in cm^{-1} .

Kation	M	X	$A_1 \quad \nu(C\equiv O)$	E	$\nu(C=O), \nu(SO_2)$	$\nu(NH_2), s^{4)}$
AsPh ₄	Mo	5 ^{1,2)}	1886 st	1746 sst	1603 m	3305
				1726 Sch, ss		3360
K	Mo	11 ⁴⁾	1882 m	1741 sst	1628s-m	3298
				1733 Sch		3358
K	W	3 ³⁾	1871 m	1731 st	1634 s	3282
						3339
AsPh ₄	Mo	17 ¹⁾	1896 st	1758 sst	1648m 1284st ⁴⁾	3283
					1638m 115ost	3352

1) In CH_2Cl_2 -Lösung

2) 5b' als Verunreinigung

3) In DMSO-Lösung

4) In KBr

Im Unterschied zu den thermischen Reaktionen der Imido-pentacarbonylmetallate(O) reagiert $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ photochemisch mit Äthylendiamin zu cis-Äthylendiamin-succinimido-tetracarbonylwolfram(0) (Gl.6, S.62), in dem Äthylendiamin offensichtlich als einzähliger Ligand funktiert. Man findet im Bereich der Metallcarbonyl-CO-Schwingungen vier Absorptionen und im Gegensatz zu $[\text{en}(\text{CO})_3\text{MX}]^-$ -Komplexen drei NH-Absorptionen für die komplex gebundene und freie NH_2 -Gruppe des Äthylendiamins:

Tabelle 25. IR-Spektrum von $\text{cis-NAt}_4[(\text{CO})_4\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ (Wellenlängen in cm^{-1}).

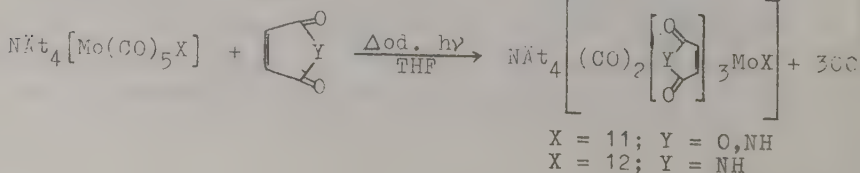
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^1)$	$\nu(\text{C}=\text{O})^1)$	$\nu(\text{NH}_2)^2)$
1993 m A'(a)	1612 m	3119 s
1862 st A''		3221 s
1828 Sch A'(b)		3420 m, br
1777 m-st A'(c)		

- 1) Aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung
2) Aufgenommen in KBr.

Ein IR-spektroskopisch nicht unterscheidbarer Komplex mit einer Äthylendiamin-Brücke $[\text{X}(\text{CO})_4\text{W}(\text{en})\text{W}(\text{CO})_4\text{X}]^{2-}$ kann auf Grund der Analyse (Ber.: N 7,58%; gef.: 9.59%) ausgeschlossen werden.

1.3. Umsetzung der Imido-pentacarbonylmetallate(O) mit Maleinsäureanhydrid und -imid

Die nach der Gleichung



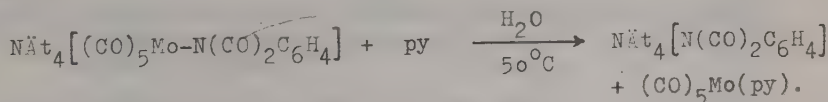
sich bildenden, π -olefinisch substituierten Dicarboxylmetallate(O) konnten, wie auch die analogen Halogenokomplexe ¹¹²), nicht analysenrein erhalten werden. Phthalimido-pentacarbonylmetallate(O) reagieren mit den cyclischen Olefinen unter Zersetzung.

2. Reaktionen am komplexgebundenen Imidanion

2.1. Abspaltung des Imidanions

2.1.1. Reaktionen mit Aminen

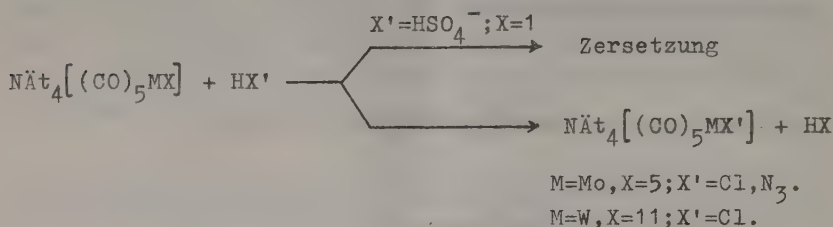
Organische Amine reagieren mit Halogen-pentacarbonylmolybdaten(O) unter milden Bedingungen unter Abspaltung des Anions zu mono- oder disubstituierten Aminkomplexen ¹⁸¹). Bei der thermischen oder photochemischen Umsetzung von $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit Diäthylamin und Anilin entstehen keine Amin-carbonylverbindungen. Auch die Komplexe $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{WX}]$ ($\text{X} = \text{I, II}$) setzen sich mit Pyridin unter milden Bedingungen nicht um. Kalium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) reagiert in Wasser dagegen mit überschüssigem Pyridin unter leichtem Erwärmen Pyridin-molybdänpentacarbonyl:



2.1.2. Umsetzung der Imidokomplexe mit Säuren

Die Abspaltung des Imidliganden aus Imidopentacarbonylmetallaten(O) gelingt mit Säuren. Da das Sulfatanion in Metall(O)-Komplexen ein sehr schwacher Ligand ist, wird

bei der Reaktion von $\text{N}\ddot{\text{a}}\text{t}_4[(\text{CO})_5\text{W-N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ mit H_2SO_4 (1:1) nur das freie Imid und $\text{W}(\text{CO})_6$ im IR-Spektrum gefunden.



Die isolierten Halogeno- und Azido-komplexe sind in Lösung - offenbar wegen anhaftender Säurespuren - sehr zersetzlich. Tetraäthylammonium-azido-pentacarbonylmolybdat(0), das im Gegensatz zu den photochemisch dargestellten Chrom- und Wolframverbindungen ^{30b)} frei von NCO^- ist, bildet beim Trocknen an der Wasserstrahlpumpe unter Lichtausschluß braune Zersetzungsprodukte. Die IR-Spektren der Halogeno-komplexe stimmen mit den Literaturwerten überein (siehe Tab.26).

Tabelle 26. CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Pentacarbonylmetallate(0) $\text{N}\ddot{\text{a}}\text{t}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ in CH_2Cl_2 -Lösung.

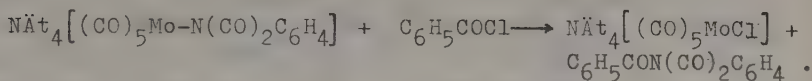
M	X	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$				νN_3
Mo	Cl	2069 s	1979 Sch	1925 st	1850 m	
Mo	Cl ¹⁾	2068 s	-	1929 st	1848 m	
W	Cl	2066 s	1965 Sch	1914 st	1845 m	
W	Cl ²⁾	2065	-	1913	1847	
Mo	N_3	2070 s	1972 Sch	1919 st	1848 m	2035 s
W	N_3 ³⁾	2076 s	1962 Sch	1913,5 st	1845,5 m	2040 s

1) PPN-Salz ⁴³⁾

2) In CHCl_3 -Lösung ⁹³⁾

3) AsPh_4 -Salz

Koordiniertes Phthalimid kann auch mit Benzoylchlorid abgespalten werden:

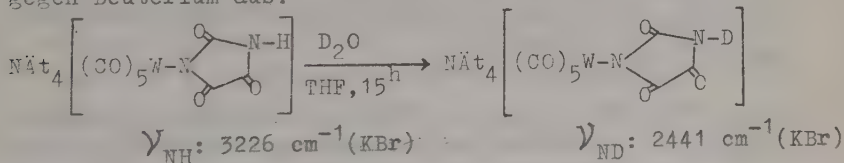


Diese Reaktion ist erst kürzlich bei Tributylzinn-imiden angewandt worden ¹⁴⁶).

2.2. Reaktionen an den funktionellen Gruppen der Imide

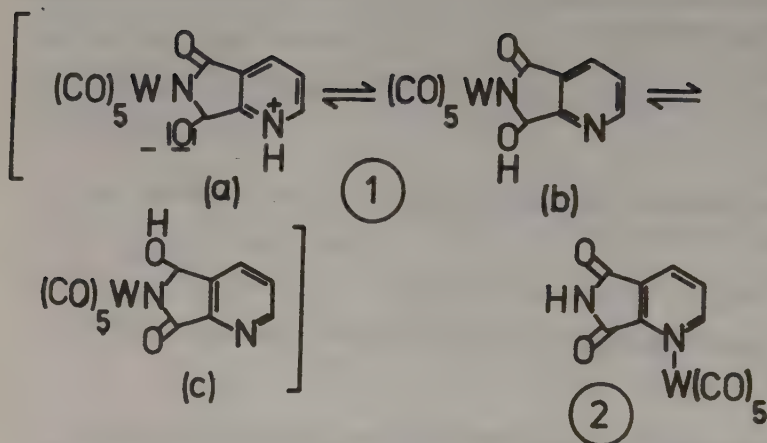
2.2.1. Reaktionen am koordinierten Parabansäure-anion

Parabanato-pentacarbonylmetallate(O) des Molybdäns und Wolframs reagieren nicht mit Diazomethan und Diazoessigsäure-ester, da das NH-Proton des Anions nicht mehr sauer genug ist ¹⁸²). Tetraäthylammonium-parabanato-pentacarbonylwolframat(O) tauscht dagegen den Amid-Wasserstoff in THF/D₂O gegen Deuterium aus:



2.2.2. Protonierung von Tetraäthylammonium-chinolinsäure-imido-pentacarbonylwolframat(O)

$\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$ reagiert mit H_2SO_4 in Methanol unter Abspaltung von $(\text{NAt}_4)_2\text{SO}_4$ zu rotbraun gefärbtem Chinolinsäureimid-wolfram-pentacarbonyl. Zwischen den Isomeren (1) und (2) kann IR-spektroskopisch unterschieden werden. Die CO- und NH-Absorptionen in (2) sollten sich gegenüber dem freien Chinolinsäureimid nur geringfügig ändern, wenn das W-Atom am Pyridinstickstoff koordiniert. Da keine $\nu(\text{NH})$ -



Absorption bei 3178 und 3077 cm^{-1} im protonierten Komplex gefunden wird, und die $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Imidfrequenz um 110 cm^{-1} bei tieferen Wellenzahlen liegt, kann eine Koordination des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Restes an den Pyridinstickstoff (2) ausgeschlossen werden. Zusätzlich müßten für ein pyridinanaloges Derivat die CO-Schwingungen der Metallcarbonylgruppe bei höheren Wellenzahlen absorbieren ($\text{W}(\text{CO})_5\text{py}$ in Hexan: 2080, 1921 und 1933 cm^{-1} [171]).

Tabelle 27. IR-Spektrum von Chinolinsäureimid-wolfram-pentacarbonyl (Wellenlängen in cm^{-1}).

$\nu(\text{NH})$ ¹⁾	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ²⁾	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ¹⁾	$\delta(\text{C}\equiv\text{O})$ ¹⁾	$\nu(\text{MC})$ ¹⁾
2802 m, br	2068 s	1665 s-m ³⁾	588 st	371 st
	1971 Sch, ss			
	1933 st	1643		
	1862 m	1625 st ⁴⁾		
		1614		

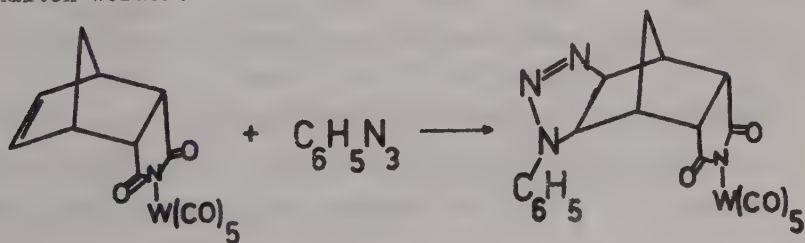
1) In KBr 2) In CH_2Cl_2 -Lösung 3) $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 4) $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$,
in ein Triplet aufgespalten.

Gegenüber Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylwolfram(0) sind alle Metallcarbonyl-CO-frequenzen

in (1) nach höheren Wellenlängen verschoben und erreichen die Werte des Saccharido-pentacarbonylwolframats(O), da die $C=NH^+$ -Gruppe eine starke induktive Wirkung auf die Imidgruppe ausübt. Die Iminol-strukturen (1a) und (1b) können auf Grund fehlender OH-Absorptionen ausgeschlossen werden. Die für Pyridinsalze zu erwartende $\nu(NH)$ -Schwingung ($2500 - 2325\text{ cm}^{-1}$ ¹⁸³) absorbiert bei höheren Wellenzahlen (siehe Tab.27), da die anionische Imidgruppe zu einer stärkeren NH-Bindung führt als im unsubstituierten Pyridiniumsalz.

2.2.3. Cycloaddition von Phenylazid an Tetraäthylammonium-5-norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximido-pentacarbonylwolframats(O)

Die koordinative VASKA-Verbindung reagiert mit organischen Aziden zu Stickstoffkomplexen ¹⁸⁴). Dagegen beobachtet man bei der Umsetzung des hexakoordinierten Phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Phenylazid keine Reaktion. Da die Doppelbindung in Cyclohexenderivaten nur langsam 1.2.3.-Triazoline mit Aziden bildet ¹⁸⁵), reagiert 4-Methylcyclohexen-4-cis-1,2-dicarboximido-pentacarbonylmolybdat(O) auch mit Tosylazid nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur nicht. Die olefinische, gespannte C=C-Bindung in Norbornen setzt sich dagegen rasch mit organischen Aziden um ¹⁸⁶). Das Triazolderivat des Tetraäthylammonium-5-norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximido-pentacarbonylwolframats(O) konnte nach der Reaktion mit Phenylazid daher in guten Ausbeuten erhalten werden:



Der Angriff des Azids erfolgt auf der exo-Seite des Norbornenmoleküls ^{187,188}), da die sperrige endo-(CO)₂NW(CO)₅-Gruppe einen endo-Angriff behindert. Gegenüber der Ausgangsverbindung sind im Triazolderivat die CO-Frequenzen des Metallcarbonyls und des Liganden um 1 - 5 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben (siehe Tab.8 u. 13).

3. Weitere Reaktionen der Imidokomplexe

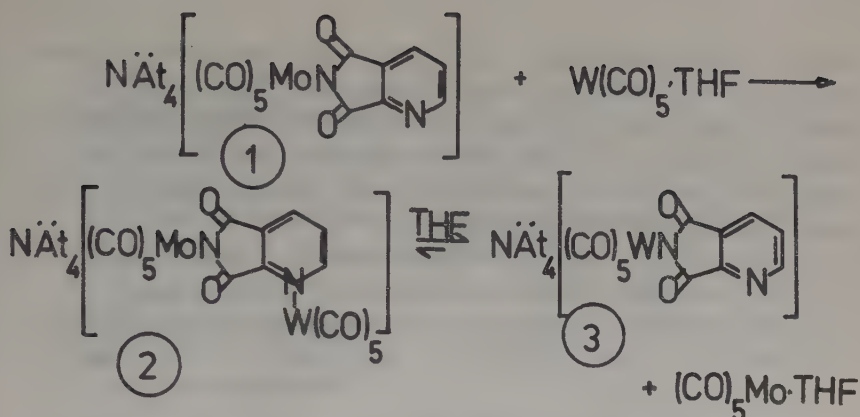
3.1. Umsetzungen mit Metallcarbonylen

Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) reagiert photochemisch nicht mit Ni(CO)₄, da der Ausgangskomplex keine freie Koordinationsstelle zur Verfügung stellen kann.

Belichtet man dagegen eine Lösung von Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylmolybdat(O) (Chinolinsäureimido besitzt eine weitere Koordinationsstelle am Pyridinstickstoff) und W(CO)₆ in THF, so erhält man nach dem IR-Spektrum (siehe Tab.28) Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylwolframat(O).

Tabelle 28. IR-Spektren von Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylmetallaten(O) in CH₂Cl₂-Lösung (Wellenlängen in cm⁻¹).

Verbindung	ν (C≡O)				ν_{as} (C=O)
15b	2063	1968	1922	1854	1647,5
15b + W(CO) ₆	2061	1960	1913	1851	1651
15c	2059	1961	1911	1849	1649



Verbindung (2) sollte im CO-Bereich mehrere Absorptionen zeigen, was nicht bestätigt werden konnte.

Vermutlich wird $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ an das N-Atom des komplexgebundenen Chinolinsäureimidions angelagert (2) und verdrängt anschließend das Molybdäncarbonyl aus dem Komplex (3), oder (1) reagiert mit $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ direkt zu (3).

Dagegen wird das Wolframatom in Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylwolframat(0) (4) auf Zusatz von $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ nicht ausgetauscht (IR-Spektrum

$\nu(\text{C}=\text{O}): 1649 \text{ cm}^{-1}$; $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_4[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{NH}_3]$: $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2056 s, 1967 Sch, 1919 st, 1853,5 m; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1646 cm^{-1}).

Demnach ist die W-N-Bindung stärker als eine Cr-N- und die Mo-N-Bindung.

3.2. Oxidation der Imidopentacarbonylmetallate (0)

Siebenfach koordinierte Carbonylmetallate(+2) des Molybdäns und Wolframs konnten durch Oxidation der Halogenpentacarbonylmetallate(0) mit Jod dargestellt werden¹⁸⁹⁻¹⁹¹). Dagegen

reagiert Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylwolframat(0) mit Jod in CH_2Cl_2 unter Zersetzung, unter anderem zu Phthalimid. Eine Bildung von N-Jodphthalimid kann nicht ausgeschlossen werden. Die molybdänanaloge Verbindung zersetzt sich auch auf Zugabe äquivalenter Mengen NOBF_4 unter Abspaltung aller CO-Gruppen.

Kalium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) reagiert mit AgNO_3 wie Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylwolframat(0) mit Kobaltacetat unter Abscheidung von Silber bzw. Kobalt.

IV. IMIDOKOMPLEXE DES MANGANS(I)

1. Tetraphenylarsonium-methylcyclopentadienyl-imido- und -dicyanamido-dicarbonylmanganat(I)

Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl reagiert photochemisch mit Imidanionen und $\text{NaN}(\text{CN})_2$ zu anionischen Dicarbonylmanganaten(I):



Azidokomplexe konnten dagegen photochemisch und thermisch nicht isoliert werden. Im Gegensatz zu den Pentacarbonylmetallaten des Cr, Mo und W sind die Tetraäthylammoniumverbindungen der Methylcyclopentadienyl-dicarbonylmanganat(I) wasserlöslich. Als Fällungsmittel wird daher AsPh_4Cl eingesetzt. Die so erhaltenen Salze können nur in einigen Fällen analysenrein erhalten werden, da sie oft als Öle anfallen, sehr luftempfindlich sind und nur langsam in Gegenwart großer Mengen wässriger KOH kristallisieren. Wie erwartet, liegen die molaren Leitfähigkeiten im Bereich von $93\text{--}110 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \Omega^{-1}$ und sind vergleichbar mit den Tetraphenylarsonium-imidopentacarbonylmetallaten(0) des Cr, Mo und W und sprechen damit für 1:1-Elektrolyte (siehe Tabelle 36).

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Tetraphenylarsonium-methylcyclopentadienyl-succinimido-dicarbonylmanganat(I) in Nitrobenzol findet man auch nur ein Singulett der äquivalenten CH_2 -Protonen bei $7,54\tau$ (um etwa $0,1 \text{ ppm}$ gegenüber den Signalen der Succinimido-pentacarbonylmetallate (0) nach höherem Feld verschoben). Auch hier liegt damit eine Metall-Stickstoff-Bindung vor. Das Singulett der an die Cyclopentadienylgruppe gebundenen CH_3 -Gruppe erscheint bei $8,14\tau$ (gemessen

in $C_6H_5NO_2$) um 0.05 ppm gegenüber $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ bei höherem Feld und deutet damit auf eine geringfügige Zunahme der Elektronendichte am Manganatom hin, wie dies auch in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ gegenüber $C_5H_5Mn(CO)_3$ für die CH-Protonen gefunden wird¹⁹²⁾.

Die IR-Spektren zeigen in CH_2Cl_2 -Lösung zwei Metallcarbonyl-CO-Absorptionen, die gegenüber der Ausgangsverbindung ($CH_3C_5H_4(CO)_3$ in Hexan: 2024 cm^{-1} sst, 1942 cm^{-1} sst¹⁹³⁾) und Neutralverbindungen (z.B. $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2PPh_3$ in $CHCl_3$: 1934 cm^{-1} st, 1802 cm^{-1} st¹⁹⁴⁾) deutlich bei tieferen Wellenzahlen infolge der erhöhten Elektronendichte am Metall absorbieren. Anionisch-substituierte $[CH_3C_5H_4Mn(CO)_2X]^-$ -Verbindungen sind nicht bekannt. Die C=O-Frequenzen können jedoch mit $C_5H_5Mn(CO)_2CN^-$ ¹⁹⁵⁾ (1905 und 1828 cm^{-1}) verglichen werden. Bei gleichem Imid beobachtet man gegenüber den isoelektronischen Pentacarbonylchromaten(0) eine geringfügige Abnahme aller Imid-CO- und SO_2 -Frequenzen. Das bedeutet einen mehr

Tabelle 29. CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Komplexe $AsPh_4[\pi-CH_3C_5H_4Mn(CO)_2X]$ in CH_2Cl_2 -Lösung ($\pm 2cm^{-1}$)

X	$\nu(C=O)$		$\nu(X)^{2)}$	
	$A_1(st)$	$B_1(st)$		
1	1891	1808	1705 ss	1607 m-st
3	1892	1807,5	1706 ss	1609 m-st
20 ¹⁾	1889,5	1806	1704 ss	1607 m-st
4	1890	1807	1706 ss	1603 m-st
5	1889,5	1806	1706 ss	1602 m-st
6	1889	1807	1708,5 ss	1604,5 m-st
9 ⁵⁾	1898	1817	1747 s,br	1676 m 1653 m
			1639 s	1610 ss
11	1892	1808	1718 ss	1636 m-st
15	1894	1812		1646 m-st
17	1902 ⁴⁾	1822 ⁴⁾	1652 m	1273 st
			1636	1145 st
$N(CN)_2$ ³⁾	1915 ⁴⁾	1839 ⁴⁾	2222 st	2135 st
	1910 ⁴⁾	1825 ⁴⁾		

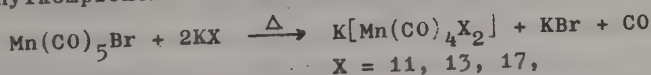
- 1) 4-Methyl-cyclohexan-1,2-dicarboximid
- 2) Absorptionen der Verbindungen 1,3-6,11 u. 20 bei 1720-1730 cm^{-1} (ss) nicht berücksichtigt
- 3) Aufgenommen in Aceton
- 4) Aufgenommen in KBr
- 5) Nur IR-spektroskopisch nachweisbar

ionischen Charakter der Liganden in der Manganverbindung. $N(CN)_2^-$ ist gegenüber Imidokomplexen ein schlechterer σ - bzw. π -Donor oder ein besserer π -Acceptor. Mit abnehmendem pK_s - Wert des neutralen Imids sinken die $C \equiv O$ - Frequenzen in der Reihe:

Saccharin > Parabansäure > Phthalimid = Succinimid.
Da in den Imidokomplexen des Mangans 2 Imid-CO-Banden gefunden werden, liegt stets eine Metall-N-Bindung vor.

2. Cis-bis(Imido)-tetracarbonylmanganate(I)

Manganpentacarbonylbromid reagiert thermisch in 2-Methoxy-äthanol mit überschüssigem Imidsalz zu anionischen Tetracarbonylkomplexen:



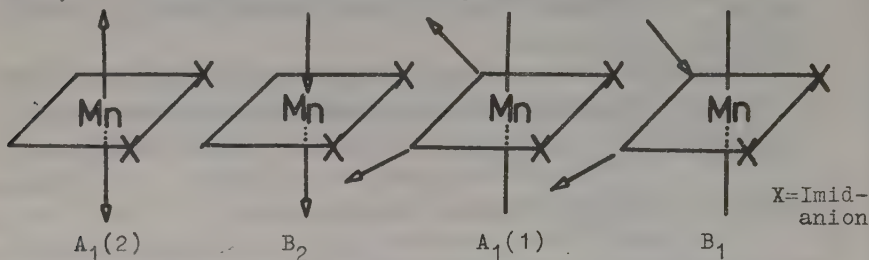
die als $N\ddot{a}t_4$ - Salze gefällt werden können. Das IR-Spektrum der sehr luftempfindlichen $[Mn(CO)_4X_2]^-$ - Anionen zeigt 4 CO-Valenzschwingungen (siehe Tabelle 30). Demnach liegt - wie bei den analogen Halogeno- und Pseudohalogenokomplexen - das cis-Isomere mit C_{2v} - Symmetrie vor; bei trans-Struktur (D_{4h} -Symmetrie) ist nur eine IR-aktive

Tabelle 30 CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) von $N\ddot{a}t_4[Mn(CO)_4X_2]^-$ -Komplexen in CH_2Cl_2 -Lösung

X	$A_1(2)s-m$	B_2st	$A_1(1)$	B_1st	$\nu(X)$			
11	2086	2004	1977	1929	1725 ss	1647 m		
13	2090	2009	1983	1936	1731 ss	1657 m-st	1534st ^a	
17	2097	2022	1994	1949	1662 m,br	1421 st	1359st ^b	1153st
J^{196}	2082	2006	1986	1939				
CN^{196}	2103	2029	2005	1936	2146 s	2087 ss		

a) $\nu(NO_2)$ in KBr
b) $\nu(SO_2)$ in KBr

Schwingungen zu erwarten. Nach ORGEL¹⁷⁴⁾ sollten die beiden A_1 -Schwingungen um $100-120\text{ cm}^{-1}$ voneinander getrennt sein, was in allen Fällen bestätigt werden konnte.



Im Gegensatz zu einigen Autoren^{196,198)} ordnen wir die Schwingungen der Rasse $A_1(1)$ und B_1 in den anionischen Derivaten den beiden tiefsten Frequenzen zu, da es sich um Schwingungen der zu den Imidanionen trans-ständigen CO-Gruppen handelt. Die antisymmetrische Schwingung B_1 hat erwartungsgemäß gegenüber der symmetrischen $A_1(1)$ -Schwingung die höhere Intensität und wird in ihrer Lage von der Art des Imidanions beeinflusst; mit zunehmendem pK_s -Wert (Zunahme der Basizität am N-Atom) des neutralen Imids verschieben sich die ν_{CO} nach kleineren Wellenzahlen.

V. UMSETZUNGEN VON EISENCARBONYLVERBINDUNGEN MIT IMID-ANIONEN

1. Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit dem Phthalimid-ion

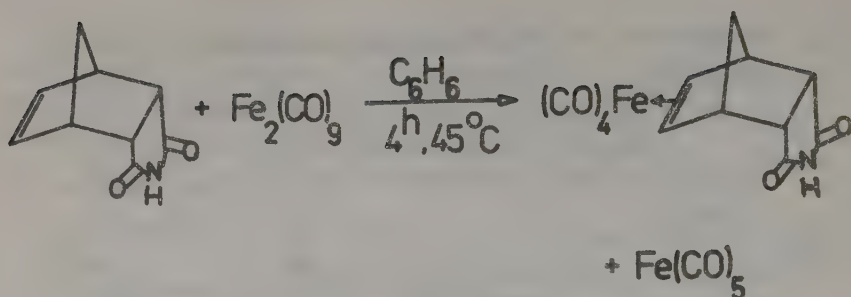
Eisenpentacarbonyl reagiert mit dem Kaliumsalz des Phthalimids oder mit Tetraäthylammonium-phthalimid in Diglyme bei 90°C vermutlich in einer Basenreaktion zu roten Verbindungen, die keine Absorptionen des Imid-anions, aber die für mehrkernige Carbonylferrate charakteristische Vielfalt von C≡O-Valenzschwingungen¹⁹⁹⁾ zeigen. Unter gleichen Versuchsbedingungen setzt sich Jodid mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $\text{NAt}_4[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}]$ um²⁰⁰⁾.

2. Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit Imidanionen

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ reagiert mit Phthalimid-Kalium und Kalium-Saccharid unter Abspaltung aller CO-Gruppen zu den sehr luftempfindlichen Eisen(II)-imidokomplexen ($\text{Fe}(\text{II})\text{phthalimidyl}_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ in KBr: 1650 cm^{-1} , st, br), im Gegensatz zu $\text{S}_2\text{CNMe}_2^-$, das sich zu Bis-(dimethyldithiocarbamato)-dicarbonyl-eisen(II) umsetzt²⁰¹⁾. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ bildet im Gegensatz zu SeCN^- ¹¹³⁾ und $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ⁹⁾ mit Silberphthalimid kein $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$.

3. Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 5-Norbornen-2,3-dicarboximid

Wie Maleinimid¹¹¹⁾ reagiert das neutrale 5-Norbornen-2,3-dicarboximid zu dem η -Olefinkomplex des Eisentetra-carbonyls:



$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ in DMSO : 2014 Sch, s; 1993 sst; 1940 st; 1909 s (cm^{-1}).

$\nu(\text{C}=\text{O})$ in DMSO : 1758 s; 172 st (cm^{-1}).

Versuche, den N-koordinierten Imidliganden in

$\text{Na}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8]$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Methylenchlorid umzusetzen, blieben jedoch ohne Erfolg (Analyse, IR-Spektrum).

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Mit Ausnahme von 2-Methoxyäthanol waren alle verwendeten Lösungsmittel getrocknet und mit gereinigtem Stickstoff gesättigt. Tetrahydrofuran wurde zweimal über Natrium destilliert. Photochemische und thermische Reaktionen werden mit wenigen Ausnahmen unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten sowohl bei photochemischen als auch thermischen Umsetzungen Schlenkrohre geeigneter Größe. Die bei den Reaktionen entstehenden CO-Gasmengen wurden in einer Gasburette mit Druckausgleich bestimmt, die mit NaCl-gesättigtem Wasser gefüllt war. Um zu verhindern, daß Feuchtigkeit in die Reaktionsgefäße eindringt, wird vor der Burette ein Quecksilberventil angebracht.

Zur Bestrahlung verwendet man eine mit Wasser kühlbare Tauchlampe mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 81, Firma HANAU). Wenn auch die Durchlässigkeit von Durangläsern erst bei einer Wellenlänge von etwa 300 nm beginnt, genügen dennoch gewöhnliche Schlenkrohre, um sämtliche photochemischen Synthesen mit ausreichender Geschwindigkeit durchzuführen.

2. Messungen

1. Schwingungsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 21 gemessen. Die

genauere Bestimmung der CO-Valenzschwingungen im Bereich von $2100 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ erfolgte mit einem PERKIN-ELMER-Gitterspektralphotometer Modell 325 mit hohem Auflösungsvermögen. Übersichtsmessungen im NaCl-Bereich werden mit einem PERKIN-ELMER-Infracord Modell 137 registriert. Raman-Spektren^{x)} lieferte ein CODERG PH 1-Gerät, das mit einem Krypton-Laser der COHERENT RADIATION-LABORATORIES Modell 52 ausgerüstet war.

2. ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät des Typs A-60-A der Firma VARIAN aufgezeichnet. Wegen der Unlöslichkeit mancher Imide in CDCl_3 eignet sich Nitrobenzol als Lösungsmittel.
3. ^{14}N -NMR-Messungen wurden mit einem VARIAN-HA-100-Kernresonanzgerät aufgenommen. Als externer Standard diente eine gesättigte Natriumnitrat-Lösung in Wasser.
4. Die molaren Leitfähigkeiten der Salze wurden mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät LBR der Firma WISS.-TECHN.-WERKSTÄTTEN WEILHEIM ermittelt, das mit Platinelektroden ausgestattet war. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, werden die Salze in handelsüblichem Aceton vermessen, dessen Eigenleitfähigkeit ($5,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$ bei 21°C) vernachlässigt werden konnte. Nach dem Auflösen der Salze müssen jedoch wegen der Empfindlichkeit der Komplexe die $1/R$ - Werte sofort abgelesen werden.
5. Zur Aufnahme der Elektronenspektren der Komplexverbindungen diente ein CARY-Gerät Modell 17 der Firma VARIAN. Die Quarzküvetten hatten eine Schichtdicke von 1 cm.

x) Herrn Dipl.-Chem. Claus Oetker sei an dieser Stelle für die Aufnahmen herzlich gedankt.

6. Die angegebenen Zersetzungs- und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem Schmelzpunkts-apparat nach TOTTOLI (Firma BÜCHI) bestimmt. Fast alle Daten sind ungefähre Werte, da sich die Komplexe innerhalb eines breiten Bereiches zersetzen.

3. Durchführung der Analysen

Die C, H, N-Werte der dargestellten Verbindungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München bestimmt. Die Molybdän-Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Man löst das betreffende Salz in Methanol, setzt 30%iges H_2O_2 und wenig $2n NH_3$ zu, dampft fast zur Trockene ein, gibt dest. Wasser dazu, verkocht es fast ganz und wiederholt diesen Vorgang noch einmal. Die so von H_2O_2 befreite wässrige Molybdat-Lösung wird mit Oxinacetat versetzt und das Oxinat dann gravimetrisch bestimmt²⁰²).

Chrom konnte als Chromat jodometrisch bestimmt werden, nachdem das storende Arsen mit Magnesiamixtur abgetrennt wurde.

Wolfram- und Mangan-Analysen erhielten wir von F.PASCHER²⁰³).

4. Darstellung der Ausgangssubstanzen

1. Carbonylverbindungen

Cycloheptatrien-molybdantricarbonyl²⁰⁴), $Mn(CO)_5Br$ ²⁰⁵), $Fe_2(CO)_9$ ²⁰⁶) und $Fe(CO)_4Br_2$ ²⁰⁷) wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren erhalten. $Na_4[(CO)_5W]$ ^{6b} konnte ebenso wie $(en)Mo(CO)_4$ ¹⁴⁸) photochemisch aus den Metallhexacarbonylen und Na_4J bzw. en dargestellt werden.

2. Imide

Imide können durch Reaktion der entsprechenden Carbonsäuren oder deren Anhydride mit Ammoniak und anschließendem Erhitzen der gebildeten Ammoniumsalze auf über 200°C erhalten werden⁵¹). So konnten aus den Anhydriden Cyclohexan-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 4-Methylcyclohexen-4-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrid²⁰⁸), sowie 9,10-Dihydroanthracen-9,10-endo- α,β -bernsteinsäureanhydrid und 5-Norbornen-endo-cis-2,3-dicarbonsäureanhydrid (beide werden mit Hilfe der DIELS-ALDER-Reaktion erhalten^{209,210})) durch Auflösen der Verbindungen in überschüssigem, konz. wässrigem Ammoniak, Eindampfen der Lösungen bis zur Trockene und längerem Erhitzen der Diammoniumsalze auf 170-220°C die entsprechenden Imide dargestellt werden. Einige der Verbindungen schmelzen unter diesen Temperaturbedingungen; die Schmelze wird in kaltes Wasser unter starkem Rühren gegossen, und das kristalline Produkt nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser aus kochendem H₂O umkristallisiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren wird aus Eisessig umkristallisiert. Glutarimid²¹¹), Chinolinsäureimid²¹²), 4-Aminophthalimid²¹³), 4-Nitrophthalimid²¹⁴), 3-Nitrophthalimid²¹⁵), (aus der entsprechenden Dicarbonsäure²¹⁶) erhältlich) und Pyromellitsäurediimid¹¹⁹) werden zum Teil nach speziellen Verfahren isoliert. Cyclopentan-all-cis-tetracarbonsäurediimid, in der Literatur nur in einem Patent beschrieben²¹⁷), wird wie folgt dargestellt:

Cyclopentan-all-cis-tetracarbonsäure²¹⁶) wird in überschüssigem, konz. Ammoniak in der Wärme gelöst und eingedampft. Die dann sirupös werdende Flüssigkeit erhitzt man auf 210°C. Nach dem Abkühlen nimmt man den erstarrten Schmelzkuchen in kochendem Wasser auf, filtriert von schwarzen Zersetzungsprodukten heiß ab und läßt erkalten. Der grau gefärbte Niederschlag wird abgenutscht, mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Substanz ist fast unlöslich in Methanol, Aceton und Nitrobenzol (heiß und kalt), löst sich jedoch gut in heißem Pyridin, aus dem man sie umkristallisieren kann.
Smp.: über 250°C .

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ 208,17

Ber.: C	51,92	H	3,87	N	13,46
Gef.: C	51,78	H	4,28	N	13,38

3. Kaliumsalze der Imide

Die Kaliumsalze der aliphatischen Imide werden aus äquivalenten Mengen der Imide und Kaliummetholat oder -hydroxid in absolutem Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß direkt oder in situ hergestellt. Mit Ausnahme des Chinolinsäureimid-salzes können aromatische Imide ohne besondere Vorkehrungen in ihre Salze übergeführt werden, da diese nicht so leicht zur hydrolytischen Ringöffnung neigen und außerdem nicht hygroskopisch sind. Die Kaliumsalze der Imide, die sich von der Cyclohexan-, Cyclohexen-, Norbornen-, Cyclopentan-, sowie von der Glutar- und Bernsteinsäure ableiten, ziehen in unterschiedlichem Ausmaß Feuchtigkeit aus der Luft an unter gleichzeitig ablaufender Hydrolyse, so daß sie unter Stickstoff aufbewahrt werden müssen. Lediglich Kaliumparabanat und 9,10-Dihydroanthracen-9,10-endo- α,β -Succinimid-Kalium können als Vertreter der aliphatischen Imide an Luft längere Zeit gelagert werden. Natriumcyanamid²¹⁸⁾, N-Oxyphthalimid-Kalium⁵⁷⁾ und Silberphthalimid²¹⁹⁾ sind nach Literaturvorschriften erhalten worden.

1. DARSTELLUNG DER IMIDO-PENTACARBONYLMETALLATE (O) DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

1. Allgemeine Darstellungsverfahren

Photochemische Synthesen

Methode A

Das Metallhexacarbonyl wird in THF gelöst (1-5 mmol in 80-130 ml) und in einem Schlenkrohr zusammen mit festem oder in Methanol bzw. Aceton gelostem Alkaliimidat bei 10-40°C bestrahlt. Nach beendeter Abspaltung der theoretisch berechneten CO-Gasmenge rührt man mehrere Stunden bei Zimmertemperatur und engt die gelb bis rötlich gefärbten Lösungen entweder ganz oder bis auf wenige ml am Wasserstrahlvakuum ein. In das Reaktionsgefäß gibt man je nach Löslichkeit des Kaliumimidopentacarbonylmetallates a) Wasser, b) Wasser-Methanol oder c) Wasser-Aceton zu. Nach dem Abfiltrieren bzw. Abzentrifugieren von Zersetzungsprodukten und nicht umgesetzter Metallhexacarbonyle (filtrieren über einer etwa 1/2 cm hohen Schicht von neutralem, desaktiviertem Al_2O_3 oder in einer G4-Fritte) gibt man zum klaren Filtrat konz. wässrige Lösungen des Fällungsmittels (Na_4Cl oder AsPh_4Cl) und engt in den Fällen b) und c) am Wasserstrahlvakuum bei 20°C etwas ein, um die Löslichkeit des gefällten Komplexes in dem Gemisch von Wasser und organischen Lösungsmitteln zu vermindern. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei AsPh_4 -Komplexen mehrmals, bei Na_4 -Komplexen 2 bis 3 Mal mit Wasser ausgewaschen und anschließend am HV getrocknet. Wenn nötig, wird die Verbindung mit Hilfe folgender Methoden gereinigt:

- 1) Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PÄ.}$
- 2) Umfällen aus $\text{THF}/\text{PÄ.}$
- 3) Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PA.}$
- 4) Umfällen aus Aceton/Äther
- 5) Umfällen aus Methanol bzw. Athanol/Äther bzw. PA.
- 6) Umfällen der nicht getrockneten Verbindung aus Wasser/Aceton, indem man den Komplex in wenig Aceton löst, evtl. filtriert, bis zur beginnenden Trübung Wasser unter gutem Rühren zugibt und anschließend am Wasserstrahlvakuum einengt. Der entstandene, feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.
- 7) Wie 6), nur mit Wasser/Methanol.
- 8) Waschen des nicht getrockneten Niederschlages mit verdünnten Laugen, dann mit Wasser, um das neutrale Imid herauszulösen.
- 9) Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei -30°C nach mehreren Tagen.
- 10) Umkristallisieren bei -30°C aus Methanol oder Athanol.
- 11) Umkristallisieren aus Methanol/Äther bei -30°C .
- 12) Umfällen aus $\text{CHCl}_3/\text{PÄ.}$
- 13) Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$

Methode B

Das in THF gelöste Metallhexacarbonyl wird ohne Zusatz des Alkaliimids belichtet. Wenn die CO-Gasentwicklung nur noch langsam vorangeht, gibt man entweder das feste oder das in wenig Wasser, verdünnter KOH oder in Methanol gelöste Salz zu und belichtet weiter, falls die theoretisch erwartete CO-Gasmenge noch nicht entstanden ist. Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur arbeitet man wie unter A beschrieben weiter.

Methode C

Man löst das Metallhexacarbonyl in THF und gibt tropfenweise bis zur beginnenden Trübung unter Rühren Wasser, dann

Das feste oder in Methanol gelöste Imidsalz zu und belichtet. Mit fortschreitender CO-Gasentwicklung wird nach und nach Wasser zugesetzt, bis die Lösung gegen Ende der Reaktion homogen und die theoretisch berechnete CO-Gasmenge abgespalten ist. Aufarbeitung wie unter A.

Methode D

Arbeitsweise wie unter A beschrieben. Nach dem Einengen des THF lost man den Rückstand in wenig Athanol, setzt festes Fällungsmittel zu und läßt langsam unter gutem Rühren Wasser zutropfen. Der Niederschlag wird wie unter A beschrieben aufgearbeitet.

Thermische Synthesen

Methode a

Das Metallhexacarbonyl wird in einem Schlenkrohr unter gutem Rühren mit dem Alkaliimid oder dem Alkaliimid und wenig festem KOH in 2-Methoxyäthanol auf 100-120°C erhitzt. Sublimierendes $M(CO)_6$ wird durch häufiges Umschütteln des Reaktionsgefäßes in die Reaktionslösung zurückgeführt. Wenn die theoretisch berechnete CO-Gasmenge in einer Bürette aufgefangen ist, engt man das Lösungsmittel bei 100°C/12 mm auf wenige ml ein und entfernt damit gleichzeitig nicht umgesetztes $M(CO)_6$. Aufarbeitung wie unter A beschrieben.

Methode b

Wie a, nur mit Diglyme anstelle von 2-Methoxyäthanol als Lösungsmittel.

Methode c

Wie a, anstelle von 2-Methoxyäthanol ein Gemisch von Diglyme/Äthylenglykol als Lösungsmittel.

Methode d

Wie a, anstelle von 2-Methoxyäthanol ein Gemisch von Diglyme-2-Methoxyäthanol.

Methode e

Wie a. Vor dem Erhitzen wird wenig kJ zugegeben.

Methode f

Wie b. Vor dem Erhitzen wird wenig KJ zugefügt.

Methode g

Wie a. Zur eingeeengten Reaktionslösung wird überschüssiges, festes Fällungsmittel, dann erst Wasser zugesetzt. Das Komplexsalz wird abfiltriert und gereinigt.

Methode h

Wie a, anstelle von 2-Methoxyäthanol verwendet man THF.

Tabelle 31. Darstellung der Imido-pentacarbonylmetallate(O) der VI. Nebengruppe

1. Pentacarbonylmetallate(O) mit aliphatischen 5-Ring-imiden

Vor- bin- dung	Methode/ Reini- gung	Reaktions- temp. °C	Zeit (h)	Aus- beute (%)	Molverhältnis M(CO) ₅ : Imid
1a'	A	40	3	79	1:2
1b'	B	25	2'30	24	1:2
1b'	f5	100	'05	51	7:10
1c'	b2	100	1	65	1:1
1c'	B2	40	2'15	43	1:2
1a	C	12	2'15	75	5:8
1b	a			wenig	
1b	C	14	2'15	55	5:5,8
1c	a			0	
1c	b			wenig	
1c	C	14	3	46	3:5,2
2c'	1)	10	1	73	1:1
3a'	c4	110-120	48	50	2,5:5
3b'	c	110	1	83	2,5:5
3c'	c7	120	16	73	2,5:5
4b	a1	110	1'30	75	3,8:7
5b'	b6 u. 7 ⁴⁾	115	1'30	21	2:4
5b	a ⁵⁾	100-110	2	80	64:64
5c	A	12	'45	84	3:5
6a	A1 ⁴⁾	14	5	58	5:6,1
6b	A1 ⁴⁾ , 6)	16	4	57	10:10
6c	A1 ⁴⁾	14	5	69	5:6,1
8a	C8 u. 4 ²⁾	14	3	72	3:4
8b	C8 u. 1 ³⁾	13	4	72	5:5,2
8c	C	10-15	2	49	3:6
9a	a, b, e, g ⁷⁾			0	
9a	B	15	1'30	85	5:6,6
9b	a ³⁾	100-110	3	67	20:20,3
9c	a ⁴⁾ 8)	125	'30	53	2:2,6
9c	C11 2, 9)	14	3	90	5,7:11,4

1) Siehe Tabellenanhang

2) Fraktionierte Fällung

3) Das Reaktionsprodukt wird im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet

4) Das Kaliumimid wird in situ mit KOCH₃ hergestellt

5) Gegen Ende der Reaktion wird erneut festes Kaliumimid zu-
gegeben

6) Die bestrahlte Lösung wird zwei Tage lang gerührt

7) Kaliumparabanat in Überschuß verwendet

8) Erhitzen an Luft

9) Der NAt₄-Niederschlag wird an Luft abfiltriert

Fortsetzung von Tabelle 31

2. Pentacarbonylmetailate(0) mit 6-Ringimiden

10b'	D	11	3'30	82	7,5 : 8,5
10c'	D	10	2	80	4 : 6
16a	B8 u. 9	10	1'30/1	88	4 : 5
16b	g8 u. 1 ¹⁰⁾	Sp.des	'45	41	10 : 13
		LM			
16c	B ¹¹⁾	15	'30/1	80	4 : 5

3. Pentacarbonylmetailate(0) mit aromatischen Imiden

11a'	b10	110	3	61	5 : 5
11b'	b2 ¹⁵⁾	120	2	57	10 : 20
11b'	h	Sp.des	4	12	1,2 : 2,7
		LM			
11b'	h	20	168	25	2 : 6
11c'	b12	110-140	2	61	1 : 2,7
11a	A3 ¹⁶⁾	10	3	79	4,6 : 5,4
11b	a3	Sp.des			
		LM	'15	65	10 : 16,2
11b	b ¹⁷⁾	150	24	71	2 : 5
11b	weitere Darstellungsmethoden finden sich im Anschluß an diese Tabelle				
11c	a1	Sp.des	1'30	80	5,7 : 8,1
		LM			
12b	a	80-100	1'30	73	21 : 22
13a	A ¹⁸⁾	12	4	52	4 : 5
13b	d ¹⁹⁾	90	'15	59	10 : 10,4
13c	A	12	4	73	4 : 5
14a	A3 u. 6	12	2	52	2,5 : 5
14b	A3,4 u.12	10	5	36	10 : 10,9
15a	a	110	1	wenig	2 : 5
15a	A	12	2	59	5 : 5,5
15b	a8 u. 3	110	'15	54	4 : 4,4
15c	A1 ¹¹⁾	12	2	67	5 : 7
17a'	B2 ¹²⁾	40	2/'40	36	5 : 10
17b'	A10	10	'30	26	2 : 2
17c'	B10	41	'20	68	2 : 4,8
17a	C8 ¹³⁾	14	3	64	3 : 3,62
17b	C8 ¹⁴⁾	16	3	43	3 : 3,6
17b' ²³⁾	a3	100-110	1'30	26	10 : 11,4
17c	B8	10	3/1'30	86	10 : 13,6

10) Rückflußkochen. Nach Methode a kein Produkt isoliert

11) KOH im Überschuß 12) Nach dem Rühren über Nacht wird die Reaktionslösung weitere 8h belichtet 13) Wasserzusatz nach 2h 14) Umfällen des Reaktionsproduktes aus CH₂Cl₂ - PA ergibt schlechtere Analysen 15) Beim Umfällen Aktiv-Kohle verwendet 16) Während der Belichtung nach und nach Wasser zugeben 17) Umsetzung im Bombenrohr 18) Vor der Belichtung wenig verdünnte KO zugegeben 19) Bei zu langem Erhitzen Zerstörung des Komplexes 23) NMe₄-Salz

Fortsetzung von Tabelle 31

4. Verbrückte Imidokomplexe $(ER_4)_2[(CO)_5M-Imid-M(CO)_5]$

18a	d8 u.6 ₃)	110	32	32	20 : 11,8
18b	d8 u.6 ₃)	110	30	92	15 : 10
19b'	c4	120-140	1'15	13	5 : 10
19c'	c4	120-140	1'15	5	5 : 10
19a	c ₂₀)	120	96	0	5 : 8
19a	A ²⁰)	20-25	6	21	4,5 : 4,5
19b	d ₁₀ ²¹)	120	4	40	40 : 40
19c	d ²²)	110	2	28	5 : 8,3

20) Siehe unter "Spezielle Verfahren", Reaktion 4

21) Produkt vor Verfahren 10 im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet

22) Aus dem Filtrat des mit $NaCl$ erhaltenen Niederschlages fällt in 17%iger Ausbeute mit $AsPh_4Cl$ der entsprechende Tetraphenylarsoniumkomplex aus

Tabelle 32 Analysen und molare Leitfähigkeiten (in Aceton, 19-25°C) der Imidopentacarbonylmetallate(0)

Ver- bin- dung	A n a l y s e n					Konzentration mg / ml	$\kappa \cdot 10^{-4}$ [Ω^{-1}]	V [$\frac{1}{Mol}$]	μ [$\frac{cm^2}{Mol \cdot \Omega}$]
	C	H	N	M	MG				
1a ¹⁾	48,57	5,75	6,66		420,38	22,8	25	2,71	461
	47,84	5,66	6,83						125
1b	43,97	5,21	6,08		464,32	44,8	25	4,83	238
	44,10	5,50	5,83						115
1c	36,97	4,38	5,07		552,23	24,3	25	2,27	568
	36,94	4,22	5,02						129
1a'	58,85	3,59	2,08	7,72	673,45				
	58,44	3,74	2,05	7,66					
1b'	55,25	3,37	1,95		717,39				
	54,50	3,60	1,74						
1c'	49,22	3,00	1,73		805,30				
	49,29	3,17	1,66						
2c'	49,34	2,76	1,74	22,89	803,28				
	48,79	2,89	1,64	22,83					
3a'	61,08	4,16	1,92		727,54				
	60,63	4,38	1,90						
3b'	57,60	3,92	1,82		717,48				
	57,33	3,49	1,54						
3c'	51,71	3,52	1,63		859,39	44,6	25	2,01	482
	51,34	3,49	1,53						97

1) Siehe Tabelle 2

Fortsetzung von Tabelle 32

4b	48,84 48,26	5,46 5,54	5,43 5,13		516,39						
5b'	58,25 58,21	3,86 4,09	1,79 1,79		783,49						
5b	49,81 49,36	5,70 6,13	5,28 5,60	18,09 18,20	530,42	38,5 26,5	25 25	3,33 2,34	344 500	115 117	
5c	42,72 43,17	4,89 5,10	4,53 3,93		618,33	28,8	20	2,74	429	118	
6a	54,54 55,87	5,82 5,79	5,78 5,84		484,46	28,8	20	3,43	336	115	
6b	50,00 49,71	5,34 5,44	5,30 4,97		528,40	17,4	20	1,84	607	112	
6c	42,57 42,50	4,58 4,74	4,55 4,23		616,31	20,0	20	1,99	616	123	
7c	45,72 45,80	4,52 4,52	9,52 9,36		735,44	15,9	20	1,30	925	120	
8a	62,41 62,24	5,41 4,99	4,70 4,36		596,59	17,9	20	1,74	666	116	
8b	58,15 57,30	5,04 5,23	4,37 3,84		640,53	36,9	25	2,45	434	112	
8c	51,11 50,27	4,43 4,26	3,89 3,67		728,44	18,3	20	1,44	796	115	
9a	44,14 42,50	4,86 4,74	4,55 4,23		435,36	18,7	25	2,18	583	127	
9b	40,09 39,72	4,42 4,64	8,77 8,12		479,30	26,2	25	3,78	503	105	
9c	33,88 34,11	3,73 3,77	7,41 7,18		567,21	24,3	25	1,96	614	121	
10b'	55,83 55,03	3,58 3,65	1,91 1,16		731,42	49,4	20	1,18	296	35 ²⁾	
10c'	49,84 49,75	3,20 3,17	1,71 1,55		819,33	20,8	20	1,31	788	103	
11a	53,84 53,55	5,16 5,05	5,98 5,57		468,42	18,7	20	2,49	501	125	
11b	49,22 48,93	4,72 4,96	5,47 4,96	18,72 18,49	512,36	25,1	25	2,43	510	119	
	49,04 49,08	5,35 4,68	5,38 5,16								
11c	42,02 41,57	4,03 4,23	4,67 4,12		600,27	24,7	25	2,07	607	126	

2) In CH_2Cl_2

Fortsetzung von Tabelle 32

61,59	3,35	1,94	721,49	73,2	25	3,80	246	93
61,40	3,57	1,93						
58,05	3,16	1,83	765,43	22,6	25	1,14	849	96
58,27	3,16	1,79						
57,91	3,17	1,16						
52,07	2,83	1,61	583,34	39,7	25	1,84	537	99
52,10	2,06	1,05						
47,82	4,78	7,97	527,38	26,2	25	2,08	503	105
47,21	4,73	7,95						
49,12	4,52	8,19	513,42	6,7	20	0,85	533	130
48,83	4,65	8,23						
45,25	4,16	7,54	557,36	27,2	25	2,15	511	110
45,07	4,25	7,36		26,0	25	2,25	536	121
39,09	3,59	6,51	645,27	14,5	20	1,42	890	126
39,50	3,49	6,42						
49,12	4,52	8,19	513,42					
47,96	4,83	8,19						
45,25	4,16	7,54	557,36	27,6	25	2,32	502	108
45,00	4,51	7,38						
39,09	3,59	6,51	645,28					
39,09	3,98	6,02						
51,17	4,94	8,95	469,41	7,6	20	1,07	1235	132
50,72	5,19	8,50						
46,79	4,51	8,19	513,35	22,8	20	2,13	455	97
46,71	4,99	7,84						
39,95	2,86	6,99	601,26	25,4	20	2,00	592	118
40,05	3,92	6,75						
57,91	5,06	5,40	518,48					
57,62	5,08	5,19						
53,39	4,66	4,98	562,42	18,7	20	1,52	602	93
52,86	4,85	4,91						
46,17	4,03	4,31	650,33	15,0	20	1,11	867	96
46,86	3,88	3,49						
47,58	4,80	5,50	504,47	31,2	20	1,95	404	119
47,14	4,77	5,55						
43,80	4,41	5,11	548,41	20,0	20	2,25	548	123
42,83	4,15	4,84						
37,75	3,80	4,40	656,32	31,2	20	2,96	408	121
37,27	3,75	4,05						

Fortsetzung von Tabelle 32

7b' ³⁾	39,03 39,04	3,28 4,06	5,69 5,14	19,49 19,73	492,31	34,5	25	3,57	356	128
7a'	57,07 56,88	3,19 3,15	1,85 1,83		757,54	34,5	25	1,87	549	103
7b'	53,94 53,17	3,02 3,17	1,75 1,69		801,48					
7c'	48,61 48,74	2,72 2,72	1,57 1,46		889,39	35,0	25	1,59	635	101

3) NMe₄-Salz

Tabelle 33 Analysen und molare Leitfähigkeiten (in Aceton, 20-23°C) der verbrückten Diimido-decacarbonyldimetallate(0)

Ver- bin- dung	C	Analysen Ber./Gef.		M	MG	Konzentration $\cdot 10^{-4}$ mg / ml $[\Omega^{-1}]$			V $(\mu$ $[\frac{1}{\text{Mol}}][\frac{\text{cm}^2}{\text{Mol} \cdot \Omega}]$	
18b	44,78 44,51	4,94 4,79	5,97 5,61	20,44 20,96	938,64	44,3	25	3,19	530	169
18c	37,72 37,95	4,16 4,15	5,03 4,60		1114,46	72,8	25	4,33	383	166
19a	50,35 50,37	4,93 5,03	6,53 6,68		858,74	38,3	25	3,16	618	195
19b	45,67 45,87	4,47 5,22	5,92 5,85	20,27 19,79	946,62	38,3	25	3,16	618	195
19c	38,52 39,08	3,77 4,48	4,99 4,77		1122,44	42,0	25	2,31	668	154
19b'	56,22 56,44	2,91 3,54	1,93 1,98	13,21 12,82	1452,76					
19c'	50,15 49,35	2,60 2,59	1,72 1,72		1628,58	72,0	25	2,96	565	167

2. Spezielle Verfahren

Tetraphenylarsonium-maleinimido-pentacarbonylwolfram(0)

1,06 g (3mM) Wolframhexacarbonyl werden in 60 ml THF bis zur Abspaltung von ca. 3 mM CO bei 10°C bestrahlt. Um die Gasentwicklung gegen Ende der Reaktion zu beschleunigen, leitet man durch die Lösung eine kurze Zeit lang Stickstoff und belichtet dann weiter. 300 mg (3mM) Maleinimid gibt man fest dazu und tropft unter gutem Rühren eine Lösung von 69 mg (3mM) Natrium in wenig Methanol zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich nach kurzer Zeit rotbraun. Nachdem 3mM festes AsPh_4Cl zugesetzt wurden, engt man die Lösung zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in wenig CH_2Cl_2 auf und filtriert über einer 1/2 cm hohen Schicht an neutralem, aktiviertem Al_2O_3 in einer Fritte ab. Das rot gefärbte Filtrat engt man auf etwa 10 ml ein und versetzt unter kräftigem Rühren mit der vierfachen Menge an Äther. Das sich anfänglich abscheidende Öl wird unter fortwährendem Rühren fest. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther erhält man die analysenreine Substanz.

Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit N-Oxyphthalimid-Kalium

2,64 g (10mM) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 2,2 g (11mM) N-Oxyphthalimid-Kalium werden in 20 ml 2-Methoxyäthanol auf 100-110°C erhitzt. Nach 15 Min. sind ca. 550 ml Gas entstanden. Nach dem Erkalten setzt man Wasser zu, filtriert und fällt mit 2 g AsPh_4Cl , gelöst in Wasser. Der Niederschlag wird nach Methode 6 gereinigt. Das in der Bürette aufgefangene Gas wird durch eine wässrige Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ geleitet. Ein deutlich erkennbarer Niederschlag zeigt CO_2 an. Man erhält 3,28 g (65%) der intensiv gelb gefärbten Substanz, die bei 147-154°C unter Zersetzung schmilzt.

Analyse:	$\text{Nät}_4[(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$				512,36
Ber.:	C	49,22	H	4,72	N 5,47 Mo 18,72
Gef.:	C	48,93	H	4,96	N 4,96 Mo 18,60

Umsetzung von Tetraäthylammonium-jodo-pentacarbonylmolybdat(0) mit Phthalimid-Kalium

493 g (1mM) $\text{Nät}_4[(\text{CO})_5\text{MoJ}]$ werden in 20 ml THF mit 1,85 g (10mM) Phthalimid-Kalium 24 Stunden lang gerührt. Nach dem Abfiltrieren läßt sich im Rückstand noch J^- nachweisen. Nach erneuter Zugabe von 1,85 g Phthalimid-Kalium wird weitere 2 Tage lang gerührt. Im Rückstand des Filtrats läßt sich nun kein J^- mehr nachweisen. Das Filtrat engt man etwa zur Hälfte ein und filtriert von braunen Zersetzungsprodukten ab. Aus dem orange gefärbten Filtrat fällt auf

Zusatz von PÄ ein feiner Niederschlag aus, den man aus THF/PÄ umfällt. Das Produkt ist jedoch nicht analysenrein, da neben dem Austausch des Anions auch teilweise das NAt_4 -Kation durch K^+ ersetzt wird.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ 512,36

Ber.:	C	49,22	H	4,72	N	5,47
Gef.:	C	43,38	H	3,36	N	4,81

Reaktion von Di-Tetraäthylammonium- μ -pyromellitsäurediimido-decacarbonyldichromat(O) mit HJ

Wie in Tab. 31,4. S. 90 unter 19a angegeben, werden 1,0 g (4,5 mM) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF gelöst und mit einer Suspension von 980 mg (4,54 mM) Dikalium-pyromellitsäurediimid in Methanol versetzt. Man bestrahlt 6 Stunden lang bei 20-25°C. Nach dem üblichen Verfahren fällt man mit NAt_4J einen rotbraunen Niederschlag aus, der abgesaut und mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Das Filtrat ist gelblich und ergibt mit wenigen Tropfen konz. HCl einen gelben Niederschlag.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{CrJ}]$ 449,20

Ber.:	C	34,76	H	4,49	N	3,13
Gef.:	C	35,04	H	4,76	N	2,61

Tabelle 34 Eigenschaften der Imido-pentacarbonylmetallate(O)
der VI. Nebengruppe

Ver- bin- dung	Farbe	Löslichkeit ^{a)}	Zers.- pkt. °C	Luft- emp- find- lich- keit ^{b)}
1a'	grünlich-gelb	l. Alkoholen	über 140	2
1b'	grünlich-gelb	l. Alkoholen	135-7	3
1c'	grünlich-gelb	l. Alkoholen	142-8	1
1a	grünlich-gelb	l. Alkoholen, wl. H ₂ O	über 132	2
1b	grünlich-gelb	wl. H ₂ O	-	4
1c	grünlich-gelb	el. ÄtOH, wl. H ₂ O	über 178	1
2c'	ocker		131-5	2
3a'	grünlich-gelb	el. ÄtOH	über 130	2
3b'	bläßgelb	el. CH ₃ OH	über 125	2
3c'	gelb		über 146	1
4b	hellgelb		144-50	3
5b'	bläßgelb	wl. Aceton	142-5	2
5b	bläßgelb		142-5	3
5c	hellgelb		146-50	1
6a	grünlich-gelb			2
6b	bläßgelb		über 125	2-3
6c	hellgelb	wl. H ₂ O	150-2	1
8a	hellgelb			1
8b	bläßgelb		über 145	2
8c	hellgelb		224-7	1
9a	orange-rot	wl. CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ l. heiß. ÄtOH	173-80	1
9b	orange-rot	wie 9a	163-8	1
9c	orange-rot	wie 9a	166-70	1
10b'	fast farblos		142-7	4
10c'	schwach gelb		152-8	1
11a'	gelb		166-7	1
11b'	gelb		über 160	1
11c'	gelb		178-83	1
11a	gelb	wl. H ₂ O	142-6	2
11b	gelb	wl. H ₂ O	147-54	1-2
11c	gelb	wl. H ₂ O	über 157	1
12b	gelb		über 142	2
13a	rostbraun	wl. CH ₂ Cl ₂	-	2
13b	ziegelrot	wl. CH ₂ Cl ₂	über 210	1
13c	ziegelrot	wl. CH ₂ Cl ₂	über 215	1

a) l.=löslich in, wl.=wenig l. in, el.=etwas l. in.

b) 1=Substanz ist mehrere Tage an Luft haltbar. Lösungen werden nach Stunden an Luft zersetzt (Trübung der Lösg.).

2=Festschmelze nur kurze Zeit an Luft haltbar. In Lösung nach wenigen Min. zersetzt.

3=Sehr luftempfindlich. Lösung an Luft sofort zersetzt.

4=Festschmelze selbst unter N₂ nur begrenzt haltbar.

Fortsetzung von Tabelle 34

14a	rotbraun	el. CHCl_3		2
14b	rotbraun		über 116	1-2
14c	rotbraun	el. H_2O	117-9	1
15a	ocker	el. H_2O	über 157	1
15b	ocker	el. H_2O	161-5	1
15c	ocker	el. H_2O	170-5	1
16a	rot	wl. H_2O	über 152	1
16b	orange-rot	wl. H_2O	147-58	2
16c	orange-rot	wl. H_2O	168-78	1
17a'	grünlich-gelb		über 147	1-2
17b'	grünlich-gelb		157-64	1-2
17c'	hellgelb	l. warm. CH_3OH		1
17a	grünlich-gelb	wl. H_2O	über 107	3
17b	grünlich-gelb			4
17c	hellgelb		126-7	1
17b' c)	grün-gelb		140-50	4
18b	grünlich-gelb	el. H_2O	über 150	2
18c	grünlich-gelb	el. Alkoholen, wl. heiß. H_2O	verkohlt, 170, ohne zu schmelzen	1
19b'	rotbraun		168-9	1
19c'	rotbraun		über 190	1
19a	rotbraun		verkohlt 250	1-2
19b	ziegelrot	el. $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$	über 235	1-2
19c	rotbraun	el. CH_2Cl_2		1

c) NMe_4 -Salz

11. VERSUCHE ZUR UMSETZUNG DER METALLHEXACARBONYLE MIT NICHTCYCLISCHEN AMIDANIONEN UND VERWANDTEN SYSTEMEN

1. Reaktionen mit Sulfonamidsalzen

1.1. Mit N-Phenyltosylamid

Erhitzt man $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ mit überschüssigem Natrium-N-phenyltosylamid in Gegenwart geringer Mengen KJ in Dioxyme, so erhält man mit AsPh_4Cl nach üblicher Aufarbeitung einen Niederschlag, der im IR-Spektrum keine charakteristischen Absorptionen des Sulfonamidliganden zeigt.

1.2. Mit N-Methylbenzolsulfonamid

- 530 mg (2,03mM) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 380 mg (1,97mM) Natrium-N-methylbenzolsulfonamid ergeben nach dreistündigem Erhitzen auf 100-120°C in 2-Methoxyäthanol eine ölige Emulsion mit Wasser. Mit AsPh_4Cl fällt ein teerartiges, braunes Produkt aus, das im IR-Spektrum keine Absorptionen der SO_2 -Gruppe aufweist.
- 1,10 g (5mM) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1,93 g (10mM) Natrium-N-methylbenzolsulfonamid werden in THF zusammen belichtet. Der aus wässrigen Lösungen mit AsPh_4Cl ausfallende, bräunliche Niederschlag wird nach dem Trocknen in Methanol gelöst und filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats bleibt eine rotbraune, sich rasch nach grün verfärbende Schmiere zurück, die aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pä}$ umgefällt wird. Die Analysenwerte entsprechen nicht dem erwarteten Reaktionsprodukt:

Analyse: $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ 745,57
 Ber.: C 57,99 H 3,79 N 1,88
 Gef.: C 57,57 H 4,77 N 3,55

1.3. Mit N-(p-Nitrophenyl)-tosylamid

$\text{W}(\text{CO})_6$ und Natrium-N-(p-Nitrophenyl)-tosylamid werden im Molverhältnis 1:2 in THF belichtet. Der sich mit AsPh_4Cl in Wasser bildende Niederschlag enthält Chlorid. Nach dem IR-Spektrum liegt $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{Cl}]$ vor.

2. Reaktionen mit Barbitursäurederivaten

2.1. Umsetzung mit Natrium-barbiturat

- $\text{W}(\text{CO})_6$ und das Salz werden im Molverhältnis 1:2 in THF eine Stunde lang belichtet. Die filtrierte, wässrige Lösung des Reaktionsproduktes gibt mit einer Lösung von AsPh_4Cl in Wasser einen orangegefärbten Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wird.

Analyse: $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{W-N}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3]$ 834,30

Ber.: C 47,50 H 2,78 N 3,36
Gef.: C 37,63 H 2,45 N 0,77

- b) Unter gleichen Bedingungen erhält man mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Natrium-barbiturat mit NAt_4Cl keinen Niederschlag.

2.2. Umsetzung mit Veronal-Kalium

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ und das Kaliumsalz des Veronals (=5,5-Diäthylbarbitursäure) werden in 2-Methoxyethanol 15 Min. lang beim Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt. Man engt die tiefrot gefärbte Lösung auf wenige ml ein und fällt mit wässriger NAt_4Cl -Lösung das gelbe Reaktionsprodukt aus.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{Mo-N}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3]$ 549,44

Ber.: C 45,90 H 5,69 N 7,65
Gef.: C 40,00 H 6,39 N 3,91

3. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Pyrrol-Kalium

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Pyrrol-Kalium werden im Molverhältnis 1:2 in wenigen ml Diglyme 2 Stunden lang auf 60°C erhitzt. Die orange gefärbte Lösung wird mit 60 ml THF versetzt und von braunen Umsetzungsprodukten abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von PÄ ein gelbes Öl ab, von dem man die überstehende Flüssigkeit abdekantiert. Auf erneutem Zusatz von PÄ erstarrt das Öl. Nach dem Filtrieren und Trocknen löst man das feste Reaktionsprodukt in Wasser und läßt sofort eine wässrige Lösung von AsPh_4Cl langsam unter Rühren zutropfen. Der Niederschlag ist rot gefärbt und teilweise klumpig. Er wird auf Zusatz von wenig Methanol und nach lauem Rühren fest. Nach dem Trocknen fällt man aus $\text{Ca}_2\text{Cl}_2/\text{PÄ}$ um. Das Öl wird am HV fest.

Analyse:

Bef.: C 52,62 H 4,11 N 0

4. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Diacetamid-Kalium

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ wird mit dem überschüssigem Salz in Diglyme auf 110°C erhitzt. Die rotbraun gefärbte Reaktionslösung nimmt man mit Wasser auf und versetzt das Filtrat mit wässriger AsPh_4Cl -Lösung. Es wird kein Niederschlag beobachtet.

5. Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit NaNH_2^- und HNCON^-

5.1. Photochemische Reaktion des Amidions mit W(CO)_6

a) Photochemisch direkte Reaktion

1,0 g (2,84mM) W(CO)_6 und 530 mg (13,6mM) NaNH_2 werden in 30 ml THF belichtet, bis die theoretisch erwartete CO-Gasmenge entstanden ist. Von überschüssigem NaNH_2 filtriert man unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit (keine Wasserstrahlpumpe!) in einer Britta ab, gibt zum orange gefärbten Filtrat am HV getrocknetes Ni_4Cl zu und rührt 2 Tage lang bei Zimmertemperatur. Es bilden sich schon nach kurzer Zeit rote Klumpen, die man abfiltriert, mit Wasser auswäscht und trocknet. Das gelbe Reaktionsprodukt enthält nach der Analyse zu wenig Stickstoff:

Analyse:	$\text{Ni}_4[(\text{CO})_5\text{WNH}_2]$	470,18
Ber.:	C 33,21 H 4,72 N 5,91	
Gef.:	C 28,89 H 5,14 N 3,08	

b) Photochemisch indirekte Reaktion

1,06 g (3mM) W(CO)_6 werden in etwa 30 ml THF ein- und zwei Stunden lang belichtet. Zur gelben Lösung fügt man 100 mg (2,56mM) NaNH_2 zu und rührt längere Zeit. Es erfolgt rascher Farbumschlag nach orange. Ein IR-Spektrum der Lösung enthält zwischen 3700 u. 3000 cm^{-1} keine in diesem Bereich zu erwartenden NH_2 -Absorptionen. ($\nu(\text{C=O})$: 2066,5 ss, 2046 ss, 1973 m-st, 1919 st, 1901 s, 1895 m (cm^{-1})).

Der feine Niederschlag wird abfiltriert. Ein KBr-Spektrum des aus dem eingeeengten Filtrat erhaltenen Rückstandes ist identisch mit Na_2WO_4 .

Belichtet man W(CO)_6 wie im vorangegangenen Versuch und setzt dann die äquivalente Menge LiNH_2 fest zu, läßt über Nacht rühren, engt dann zur Trockene ein und versetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ni_4Cl in CH_2Cl_2 , so erhält man aus dem Filtrat mit PA einen gelben Niederschlag, der ebenfalls im IR-Spektrum keine $\nu(\text{NH}_2)$ -Absorptionen aufweist.

$\nu(\text{CO})$: 2065 s, 1967,5 s, 1914 st, 1846 m (cm^{-1}), gemessen in CH_2Cl_2 .

5.2. Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit HNCON^-

a) 1,5 g (5,7mM) Mo(CO)_6 und 760 mg (11,8mM) NaNHCON werden in 100 ml THF 2 Stunden lang bestrahlt. Die Lösung filtriert man ab, setzt 2,9 g getrocknetes Ni_4Cl zu, rührt über Nacht und filtriert. Aus dem eingeeengten

Filtrat fällt mit PÄ ein bräunlich-gelbes Produkt aus.

Analyse: $\text{Na}_4[(\text{CO})_5\text{Mo-NHCN}]$ 407,28

Ber.: C 41,28 H 5,20 N 10,32

Gef.: C 30,44 H 5,34 N 7,04

b) Bei analoger Arbeitsweise mit $\text{W}(\text{CO})_6$ und Fällung mit AsPh_4Cl erhält man nach der Analyse nicht das zu erwartende Reaktionsprodukt:

Analyse: $\text{AsPh}_4[(\text{CO})_5\text{W-NHCN}]$ 748,26

Ber.: C 48,15 H 2,83 N 3,75

Gef.: C 21,42 H 1,70 N 6,88

6. Thermische Reaktion des Kaliumsalzes der Anthranilsäure mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$

800 mg (3mM) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 880 mg (5mM) Kalium-anthranilat werden in 10 ml 2-Methoxyäthanol zunächst auf 100-110°C, dann bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt. Nicht abreagiertes Carbonyl wird mit der Flüssigkeit bei 120°C/12mm abgezogen, so daß etwa 2 ml Reaktionslösung zurück bleiben. Man setzt festes AsPh_4Cl zu und tropft unter Rühren langsam Wasser zu. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Er wird IR-spektroskopisch untersucht (siehe S.21). Das blaßgelbe Reaktionsprodukt ist sehr luftempfindlich und konnte daher nicht zur Analyse gebracht werden.

7. Thermische Reaktion von "Maleinimid-Natrium" mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$

1,04 g (3,94mM) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 990 mg (7,55mM) aus Maleinimid und Natriummethylat in abs. Methanol hergestelltes Salz werden in 3 ml Diglyme 15 Min. lang erhitzt. Man beobachtet eine heftige Gasentwicklung, die bei 88 ml Gas in der Bürette unterbrochen wird. Zusatz von festem AsPh_4Cl und danach von Wasser ergibt einen rotbraunen, klebrigen Niederschlag, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PÄ}$ in Gegenwart von Aktivkohle nur $\text{Mo}(\text{CO})_6$ isoliert werden konnte.

8. Umsetzung neutraler Imide mit Metallhexacarbonylen

8.1. Photochemische Reaktion von Maleinimid mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ werden mit dem dreifachen Überschuß an Maleinimid in THF-Lösung bestrahlt. Engt man nach beendeter CO-Gasabspaltung das Lösungsmittel zur Trockene ein,

so tritt augenblicklich Braunfärbung ein.

8.2. Umsetzung von Phthalimid mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Phthalimid und Molybdänhexacarbonyl werden in THF zweieinhalb Stunden lang belichtet. Engt man das Lösungsmittel ein, so tritt wie bei der Reaktion mit Maleinimid plötzliche Braunfärbung ein, wenn die letzten Flüssigkeitsmengen am Wasserstrahlvakuum abgezogen werden. Das IR-Spektrum zeigt unveränderte Ausgangsmaterialien.

III. PHOTOCHEMISCHE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN METHYL-CYCLOPENTADIENYL-MANGANTRICARBONYL

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methyl-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl wird in methanolischer Lösung zusammen mit dem Imid, das in überschüssiger methanolischer KOH gelöst ist, bestrahlt. Nach Abbau der theoretisch zu erwartenden CO-Phasen entfernt man noch mehrere Stunden bei Raumtemperatur, engt das Lösungsmittel zur Trockene ein und suspendiert unter Rühren den Rückstand in Äther oder PE. Das meist schwärzliche, sehr luftempfindliche Produkt wird mehrmals mit Äther ausgewaschen, bis das Filtrat farblos wird (Entfernen von nicht umgesetztem Carbonyl) und trocknet am Wasserstrahlvakuum. Das Kaliumsalz des Komplexes löst sich in Wasser. Man filtriert über einer Schicht von neutralem Al_2O_3 in einer Fritte ab, setzt zum Filtrat zwei KOH-Plättchen zu und unter kräftigem Rühren eine wässrige Lösung von AsPh_4Cl im Unterschuß. Der Niederschlag, der manchmal erst nach langem Rühren erstarrt, wird abgesaugt und getrocknet. Er wird, wenn nötig, aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Dennoch können nur wenige Verbindungen auf diese Weise analysenrein erhalten werden, da unter anderem die Komplexe empfindlicher sind als die entsprechenden Derivate der Metallhexacarbonyle. Ohne Zusatz von KOH fallen die Niederschläge meist ölig an und können dann nur schwer zur Kristallisation gebracht werden.

Mit den Anionen des 1,8-Naphthalimids, Cyclopentantetracarbonsäurediimids, Pyromellitsäurediimids und der Parabansäure konnten keine oder nur geringe Mengen sehr instabiler Verbindungen isoliert werden. Tetraphenylarsonium-parabanato-methylcyclopentadienyl-dicarbonylmanganat(I) konnte nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Tab.29). Mit NaN_3 oder NAt_4N_3 konnte weder thermisch in siedendem Diglyme noch photochemisch direkt oder indirekt in Methanol oder Wasser/Methanol Azido-methylcyclopentadienyldicarbonylmanganat(I) isoliert werden.

Tabelle 35 Analysen der Tetraphenylarsonium-methylcyclopentadienyl-dicarbonylmanganate(I)
 $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{X}]\text{AsPh}_4$

X	Reaktions- zeit(h)	Aus- beute(%)	Smp. (°C)	A n a l y s e n		
				Ber./Gef.		
				C	H	N
1	1'45	52	162-5	64,39	4,65	2,09
				62,91	5,24	1,89
3	1'30	38	154-5	66,21	5,14	1,93
				62,31	5,33	1,57
20 a)	1'30	52	168-70	66,58	5,32	1,89
				60,63	5,15	1,62
4	1'15	42	161-6	66,39	4,88	1,94
				64,72	4,74	1,78
5	1'30	37	174-6	66,76	5,06	1,90
				65,58	5,12	1,72
6	1'45	40	117-9	66,94	4,80	1,90
				60,28	4,94	1,78
11	1	40	163-5	66,77	4,34	1,95
				66,03	4,11	1,79
17	1'45	38	162-8	61,99	4,14	1,85
				61,13	4,43	1,84
$\text{N}(\text{CN})_2$	2'30	33	110	63,86	4,26	6,57
				62,87	4,78	6,68

a) 4-Methyl-cyclohexan-cis-1,2-dicarboximid

Eigenschaften der Tetraphenylarsonium-imido-methyleyclopentadienyl-dicarbonylmanganate(I)

Alle Komplexe sind in Festsubstanz und besonders in Lösung luftempfindlich. Die Dicyanamid-Verbindung zersetzt sich nach Wochen auch unter Stickstoff. Mit Ausnahme der Phthalimido- (Farbe: rotbraun) und Chinolinsäureimido-Komplexe (Farbe: tief rotbraun) sind alle genannten Salze der Tab. 35 gelb oder ockerfarben. Über die molaren Leitfähigkeiten der Verbindungen gibt Tab. 36 Auskunft. Alle Komplexe sind in polaren, organischen Lösungsmitteln gut löslich, aber unlöslich in Wasser, Äther und PA.

Tabelle 36 Molare Leitfähigkeiten (in Aceton, 20-25°C) der Komplexe $\text{AsPh}_4[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{X}]$

X	MG	Konzentration mg / ml		$\kappa \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	V $\left[\frac{1}{\text{Mol}} \right]$	μ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Mol} \cdot \Omega} \right]$
1	671,48	22,2	20	1,68	605	102
4	723,55	25,8	20	1,65	561	93
5	737,58	7,3	20	0,25	202	53 ^{a)}
6	765,56	20,8	20	1,31	737	97
11	719,52	20,7	20	1,51	695	105
15	720,51	14,9	20	1,05	967	102
		9,7	20	0,68	1486	101
17	755,57	14,7	25	1,03	1028	116

a) Gemessen in CH_2Cl_2

IV. UMSETZUNG VON MANGANPENTACARBONYLBROMID MIT IMIDANIONEN

Tetraäthylammonium-cis-bis(phthalimido)tetracarbonylmanganat(I)

1,37 g (5mM) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und 2,80 g (15mM) Phthalimid-Kalium werden in 20 ml 2-Methoxyäthanol 1/2 Stunde lang

auf 100°C erhitzt. Die Reaktion verläuft unter Gelbfärbung und Gasen. Nachdem ca. 5mm CO abgespalten sind, wird das Reaktionsgemisch kurze Zeit gekocht und das Lösungsmittel anschließend zur Hälfte eingeengt. Man setzt Wasser zu und filtriert vom gelben Rückstand ab, wäscht ihn mehrmals mit Wasser (das Filtrat trübt sich dabei) und fällt mit einer Lösung von 1 g $\text{Nät}_4\text{Cl}$ in Wasser unter Rühren einen gelben Niederschlag aus. Er wird mit stark verdünnter KOH, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das noch nicht analysenreine Produkt, das in mehreren Versuchen stets einen zu niedrigen C-Wert in der Analyse aufweist, löst man in CH_2Cl_2 (ca. 20 ml), filtriert und versetzt das Filtrat mit ca. 200 ml Äther, bis noch nichts ausfällt. Nach 3 Tagen erhält man bei -30°C gelbe Kristalle, die mit Äther gewaschen werden. Anschließend trocknet man am HV. Die gelben Kristalle (600 mg = 20% Ausbeute) sind kürzere Zeit an Luft stabil, lösen sich in allen polaren, organischen Solventien, etwas in Wasser und sind unlöslich in Äther, PÄ.

Analyse:	$\text{Nät}_4[(\text{CO})_4\text{Mn N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2$	589,47
Ber.:	C 57,05 H 4,79 N 7,13 Mn 9,32	
Gef.:	C 56,03 H 4,73 N 6,82 Mn 9,21	

Analog wurden die Verbindungen dargestellt:

Tetraäthylammonium-cis-bis(saccharido)tetracarbonylmanganat(I) (Farbe: gelb) und

Tetraäthylammonium-cis-bis(3-nitrophthalimido)tetracarbonylmanganat(I) (Farbe: orange-gelb) .

V. UMSETZUNGEN VON EISENCARBONYLEN MIT IMIDEN

1. Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit dem Phthalimidion

Erhitzt man $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Phthalimidkalium im Molverhältnis 1:2 in Diglyme auf 90-100°C, so beobachtet man eine heftige Gasentwicklung unter Rotbraunfärbung der Lösung. Das rotbraune Reaktionsprodukt enthält nach dem IR-Spektrum keine Absorptionen des Phthalimid-anions.

Tetraäthylammonium-phthalimid (aus $\text{Nät}_4\text{OH}$ und Phthalimid hergestellt) reagiert mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Diglyme bei 90°C ebenfalls zu roten Reaktionsprodukten, die an Luft sofort zerstört werden (Oxydation unter Verkohlung). Das in Nujol aufgenommene IR-Spektrum zeigt völlig unstrukturierte Fe-CO-Absorptionen.

2. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ mit Imidanionen

1,02 g (3,1mM) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 mit 2 g (3,7mM) Phthalimid-Kalium bei Raumtemperatur 2 Stunden lang gerührt. Die aufgefangene CO-Gasmenge entspricht der Abspaltung von 4 CO-Molekülen pro Molekül $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$. Der in CH_2Cl_2 unlösliche Rückstand wird abfiltriert, in Methanol gelöst und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der extrem luftempfindliche Rückstand wird IR-spektroskopisch untersucht. Bei der analogen Umsetzung der beiden Verbindungen in Aceton unter Eiskühlung findet sich im Reaktionsprodukt keine Absorption der Fe-CO-Gruppe.

Alle CO-Moleküle werden auch bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ mit Kaliumsaccharid abgespalten.

3. Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit Silberphthalimid

912 mg (3mM) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyljodid (ALFA INORGANICS) werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 1,52 g (6mM) Silberphthalimid bei 20°C viereinhalb Stunden lang gerührt. Es lassen sich keine eisencarbonylhaltigen Produkte isolieren.

4. Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 5-Norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximiden

1,04 g (2,85mM) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 464 mg (2,85mM) neutrales 5-Norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximid werden in 20 ml Benzol 4 Stunden lang auf 45°C erwärmt. Das grüne, in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt wird an Luft abfiltriert und mit Benzol gewaschen, dann aus Aceton umkristallisiert. Nach dem IR-Spektrum (S.78) ist der Tetracarbonyl-eisen-komplex des Norbornen-dicarboximids entstanden.

170 mg (0,47mM) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 290 mg (0,47mM) Tetraäthylammonium-5-norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximido-pentacarbonylwolframat(0) (=6c) werden zweieinhalb Tage lang bei Raumtemperatur in 5 ml CH_2Cl_2 gerührt. Die Lösung wird dann mit PÄ versetzt und der Niederschlag mehrmals mit Äther gewaschen, um rote Nebenprodukte zu entfernen. Nach der Analyse liegt unverändertes Ausgangsprodukt vor.

Nach dem IR-Spektrum ist es mit geringen Mengen Carbonylferraten verunreinigt.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4]$ (=1) 755,98

Ber.:	(1)	(6c)	Gef.:
C	39,82	42,87	42,44
H	3,60	4,58	4,78
N	3,57	4,55	4,14

VI. REAKTIONEN AN IMIDOPENTACARBONYLMETALLATEN(O)

A. Substitution von CO-Gruppen

1. Triphenylphosphin-imido-carbonylmethylate

1.1. Tetraäthylammonium-cis-triphenylphosphin-succinimido-tetracarbonylwolfram(0)

- a) 155mg (0,28mM) Tetraäthylammonium-succinimido-pentacarbonylwolfram(0) werden mit 400 mg (1,51mM = 14-facher Überschuß) PPh_3 in 5 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur 2 Tage lang gerührt. Man engt zur Trockene ein, wäscht den Rückstand gründlich mit Äther und trocknet. Wie das IR-Spektrum zeigt, sind die CO-Absorptionen des Ausgangskomplexes unverändert.
- b) Die Reaktionspartner (gleiche Mengen wie in a) angegeben), gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , werden eineinhalb Stunden lang bei 12°C mit dem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt. Aufarbeitung wie in a) beschrieben. Man kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Äther bei -30°C um und erhält 160 mg (73%) blaßgelbe, luftempfindliche Kristalle. SmP. : 205°C (unter Zers.). Die in organischen, polaren Solventien gelöste Substanz zersetzt sich augenblicklich an Luft.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ 786,49

Ber.:	C	51,92	H	5,00	N	3,56
Gef.:	C	52,33	H	4,67	N	3,79

Die Verbindung entsteht auch wie in b) beschrieben aus äquivalenten Mengen der Reaktionspartner.

Analyse:

Gef.: C 47,25 H 4,79 N 3,03

Tetraäthylammonium-cis-triphenylphosphin-succinimido-tetracarbonylmolybdat(O) entsteht unter den gleichen Reaktionsbedingungen b) nicht analysenrein:

Ber.: C 58,45 H 5,63 N 4,01
Gef.: C 52,33 H 4,67 N 3,79

1.2. Umsetzung von Tetraäthylammonium-4-methylcyclohexen-4-cis-1,2-dicarboximido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Triphenylphosphin

Kocht man den Komplex mit überschüssigem oder mit äquivalenten Mengen PPh_3 in THF längere Zeit, so können nicht analysenreine, sehr luftempfindliche Verbindungen isoliert werden.

1.3. Versuch zur Darstellung von $\text{NAt}_4[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{CrN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$
260 mg (0,56mM) Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylchromat(O) und 150 mg (0,57mM) PPh_3 werden in 30 ml CH_2Cl_2 bestrahlt. Der mit Äther gefällte, bräunlich-gelb gefärbte Niederschlag wird mit Äther gewaschen und getrocknet. Nach dem IR-Spektrum liegen nur geringe Mengen eines Tetracarbonylkomplexes vor. Im wesentlichen liegt unverändertes Ausgangsprodukt vor.

1.4. Tetraäthylammonium-cis-triphenylphosphin-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O)

a) 512 mg (1mM) Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) werden mit 524 mg (2mM) PPh_3 in 20 ml 2-Methoxyäthanol 5 Min. lang auf 100°C erhitzt. Die Lösung färbt sich rotorange. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 80 ml Äther, dann mit 20 ml PÄ. Unter kräftigem Rühren bilden sich Kristalle, die man abfiltriert, mehrmals mit Äther wäscht und am HV trocknet. Man erhält 520 mg (70%) orange gefärbte Kristalle, die besonders in Lösung luftempfindlich sind und bei 167°C unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ 746,62
Ber.: C 61,13 H 5,26 N 3,75
Gef.: C 60,03 H 5,40 N 3,75

b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, überschüssiges PPh_3 und Phthalimid-Kalium werden in 2-Methoxyäthanol zum Sieden erhitzt und das

Lösungsmittel nach beendeter Reaktion auf etwa 1 ml verkocht. Mit Wasser fällt PPh_3 aus, das abzentrifugiert wird. Aus dem Zentrifugat fällt mit wässriger NAt_4Cl -Lösung ein orange gefärbter Niederschlag aus, den man abfiltriert, mit verd. NaOH , dann mit Wasser wäscht und anschließend trocknet. Dann wäscht man gründlich mit Äther und trocknet erneut. Nach der Analyse und dem IR-Spektrum ist die entstandene Verbindung identisch mit der in a) dargestellten.

Analyse:

Gef.: C 59,83 H 5,67 N 3,43

Kocht man Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylwolframat(0) mit PPh_3 im Molverhältnis 1:1 wie in a) angegeben, so läßt sich IR-spektroskopisch keine Substitutionsreaktion nachweisen.

1.5. Umsetzung von Tetraäthylammonium-1,8-naphthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) mit PPh_3

Bestrahlt man PPh_3 und Tetraäthylammonium-1,8-naphthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) im Molverhältnis 1:1 drei Stunden lang in CH_2Cl_2 , so ist aus dem IR-Spektrum des mit Äther gefällten Reaktionsproduktes keine Reaktion zu erkennen.

1.6. Tetraäthylammonium-cis-triphenylphosphin-4-amino-phthalimido-tetracarbonylmolybdat(0)

Je 1 Mol der Ausgangsverbindungen werden 3 Stunden lang in THF am Rückfluß gekocht. Es tritt keine Reaktion ein. Erst bei zehnfachem Überschuß an PPh_3 wird aus Tetraäthylammonium-4-amino-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) der phosphinsubstituierte Komplex in 58% Ausbeute gebildet. Die gelbe, sehr luftempfindliche Verbindung schmilzt oberhalb von 165°C unter Zersetzung.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2]$ 761,64

Ber.: C 59,92 H 5,29 N 5,51
Gef.: C 56,84 H 5,03 N 5,12

1.7. Umsetzung von Tetraäthylammonium-4-nitrophthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) mit PPh_3

Kocht man Verbindung 14b mit überschüssigem PPh_3 in THF 20 Min. lang unter Rückfluß, so entsteht eine dunkelvio-

lette Lösung, aus der mit Äther/PÄ schwarze, luftempfindliche Kristalle ausfallen. Man kristallisiert aus Äther/PÄ bei -30°C um.

Analyse: $\text{Nät}_4[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$ 789,62
 Ber.: C 57,80 H 4,85 N 5,32
 Gef.: C 56,84 H 5,03 N 5,12

1.8. Umsetzung von Tetraäthylammonium-parabanato-pentacarbonylmolybdat(O) mit PPh_3

1,0 g (2,08mM) der Verbindung 9b und 2,62 g (10mM) PPh_3 werden 1 Stunde lang in 15 ml 2-Methoxyäthanol rückflußgekocht. Nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml versetzt man mit Äther und saugt den gelben Niederschlag ab. Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden. Nach dem Auswaschen mit Wasser sinkt der N-Analysenwert auf 0%.

Analyse: $\text{Nät}_4[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{CONH}]$ 713,56
 Ber.: C 55,54 H 5,09 N 5,89
 Gef.: C 56,46 H 7,16 N 8,50
 C 65,88 H 4,04 N 0,40

Bei der entstandenen Verbindung handelt es sich um Bis(triphenylphosphin)molybdäntetracarbonyl.

$(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ 734,52

Ber.: C 65,40 H 4,12

2. Versuch zur Darstellung von $\text{Nät}_4[(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{MoN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Wie in 1.4. in b) beschrieben, werden $\text{Mo}(\text{CO})_6$, überschüssiges AsPh_3 und Phthalimid-Kalium in kochendem 2-Methoxyäthanol zur Reaktion gebracht und der entstandene Komplex mit $\text{Nät}_4\text{Cl}$ in Wasser gefällt. Nach dem IR-Spektrum enthält das Reaktionsprodukt nur geringe Mengen des cis-Produktes. Man kocht es erneut mit einem großen Überschuß an AsPh_3 in 2-Methoxyäthanol, fällt und wäscht mit Äther und trocknet. Wie aus dem IR-Spektrum zu entnehmen ist, sind nur geringe Mengen an Triphenylarsin-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) entstanden. Gleiche Ergebnisse erzielt man mit der photochemischen Reaktion.

3. Imido-äthylendiamin-tricarbonylmetallate(O)

3.1. Versuch zur Darstellung von $\text{K}[(\text{en})(\text{CO})_3\text{CrN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$

a) Thermische Umsetzung

Kalium-phthalimido-pentacarbonylchromat(O) wird mit Äthylendiamin im Molverhältnis 4:7 in 5 ml 2-Methoxyäthanol 1 Min. lang auf 100°C erhitzt. Setzt man zur erkalteten Reaktionslösung Wasser zu, so fällt nur $(\text{CO})_4\text{Cr(en)}$ aus.

b) Photochemische Umsetzung

$\text{K}[(\text{CO})_5\text{Cr-N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ wird photochemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Phthalimid-Kalium im Molverhältnis 5:8 gewonnen. Zur THF-Lösung gibt man 6,6 mM en zu und bestrahlt 5 Stunden lang. Es entsteht kein weiteres CO. Die mit Wasser versetzte, eingeeengte Reaktionslösung enthält nach der Analyse und dem IR-Spektrum erneut $(\text{CO})_4\text{Cr(en)}$, das mit der in a) erhaltenen Verbindung identisch ist.

Analyse: $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2)$ 224,14

Ber.:	C	32,15	H	3,60	N	12,50
Gef.:	C	31,88	H	3,71	N	12,15

3.2. Kalium-phthalimido-äthylendiamin-tricarbonylmolybdat(O)

a) 1,32 g (5mM) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 1.5 g (8mM) Phthalimid-Kalium und 30 mg KOH werden in wenigen ml 2-Methoxyäthanol auf 100-110°C erhitzt. Die auf wenige ml eingeeengte Reaktionslösung versetzt man mit 420 mg (7mM) Äthylendiamin und erwärmt erneut auf 110°C 30 Min. lang. Man engt die rote Reaktionslösung bei 100°/12mm bis fast zur Trockene ein, wäscht den ziegelroten Rückstand mit KOH-haltigem Wasser (2x20ml), dann mit kaltem Wasser (2x20ml) und trocknet gründlich am HV. Die in 70% Ausbeute entstandene, oberhalb von 270°C sich zersetzende (ohne zu schmelzen), ziegelrote Substanz ist an Luft und in Lösung nur kurze Zeit haltbar. Sie ist wenig löslich in Wasser und CH_2Cl_2 und löslich unter augenblicklicher Zersetzung an Luft in Aceton, THF, aber unlöslich in Äther und PÄ.

Analyse: $\text{K}[(\text{en})(\text{CO})_3\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ 425,30

Ber.:	C	36,71	H	2,85	N	9,83	Mo	22,56
Gef.:	C	36,70	H	3,03	N	9,63	Mo	22,18

b) Die Verbindung entsteht auch aus Cycloheptatrien-molybdäntricarbonyl, überschüssigem Äthylendiamin und Phthalimid-Kalium durch Erhitzen in 2-Methoxyäthanol und Aufarbeitung wie in a) beschrieben.

3.3. Kalium-phthalimido-äthylendiamin-tricarbonyl-wolframat(O)

Die Verbindung entsteht aus $\text{W}(\text{CO})_6$, Äthylendiamin und

Phthalimid-Kalium mit gleichen Molverhältnissen wie unter 3.2. beschrieben in 81% Ausbeute als ziegelrote, luftempfindliche und etwas hygroskopische Verbindung.

Analyse: $\text{K}[(\text{en})(\text{CO})_3\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ 513,21

Ber.:	C	30,42	H	2,36	N	8,19
Gef.:	C	30,44	H	2,64	N	8,01

3.4. Tetraphenylarsonium-saccharido-äthylendiamin-tricarbonylmolybdat(O)

268 mg (1mM) Äthylendiamin-molybdäntetracarbonyl werden mit überschüssigem Kaliumsaccharid in 5 ml 2-Methoxy-Äthanol zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion engt man das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ein, nimmt den roten Rückstand mit Wasser auf, filtriert von $(\text{en})\text{Mo}(\text{CO})_4$ ab und versetzt das Filtrat unter Rühren mit wässriger AsPh_4Cl -Lösung. Der rotgefärbte Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Die in 30-45% Ausbeute entstehende, einige Tage an Luft haltbare, rotgefärbte Verbindung schmilzt oberhalb von 160°C unter Zersetzung. Der Komplex ist wenig löslich in CH_2Cl_2 , Aceton, gut löslich in DMSO unter Zersetzung und unlöslich in Wasser, Äther und PÄ.

Analyse: $\text{AsPh}_4[(\text{en})(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{N}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$ 805,57

Ber.:	C	53,67	H	4,01	N	5,22
Gef.:	C	53,21	H	4,03	N	5,12

3.5. Reaktion von $\text{NÄt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ mit en

240 mg (0,43mM) Tetraäthylammonium-succinimido-pentacarbonylwolframat(O) werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei 12°C mit 0,2 ml (180 mg = 3mM) Äthylendiamin unter Rühren 40 Min. lang belichtet. Ein geringfügiger Niederschlag wird abfiltriert, und das klare Filtrat auf etwa 7 ml eingeeengt. Man fällt mit Äther und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Äther bei -30°C um. Die hellgelbe, sehr luftempfindliche Verbindung entsteht in 63% Ausbeute und löst sich in polaren, organischen Solventien unter Zersetzung.

Analyse: $\text{NÄt}_4[(\text{CO})_4\text{W}(\text{en})\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ 584,33

Ber.:	C	36,97	H	5,52	N	9,59
Gef.:	C	36,42	H	5,43	N	9,68

Bei der Umsetzung von Tetraäthylammonium-4-methyl-cyclohexen-4-cis-1,2-dicarboximido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Äthylendiamin im Molverhältnis 1:5 in 2-Methoxy-Äthanol bei 110°C entsteht nach Fällung in Wasser mit AsPh_4Cl Tetraphenylarsonium-4-methylcyclohexen-4-cis-1,2-dicarboximido-äthylendiamin-tricarbonylmolybdat(O) neben (en) $\text{Mo}(\text{CO})_4$ und unverändertem Ausgangsprodukt. Der Tricarbonylkomplex ist selbst unter Stickstoff nur kurze Zeit stabil und konnte nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

4. Umsetzung von Imidokomplexen mit Maleinsäureanhydrid und Maleinimid

Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) und Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinimid werden im Molverhältnis 1:5 in THF zweieinhalb Stunden lang am Rückfluß gekocht. Der rote, stark hygroskopische Niederschlag enthält nach IR-Untersuchungen kaum noch Mo-CO-Gruppen. Gleiche Ergebnisse erhält man auch bei der photochemischen Umsetzung des Carbonylkomplexes mit Maleinsäureanhydrid.

Bei der Reaktion von Tetraäthylammonium-4-aminophthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Maleinimid im Molverhältnis 1:4,5 in kochendem THF wird ein roter Niederschlag erhalten, der sich bei Aufbewahrung unter N_2 schnell zu einer roten Schmiere zersetzt.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_2(\text{Maleinimid})_3\text{Mo}-\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2]$ 734,57

Ber.:	C	49,01	H	4,67	N	11,44
Gef.:	C	46,11	H	5,94	N	9,31

B. Reaktionen an der komplexgebundenen Imidgruppe

1. Abspaltung des Imidanions

1.1. Umsetzung der Imido-pentacarbonylmetallate(O) mit Aminen

Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) reagiert mit dem zehnfachen Überschuß an Diäthylamin

in THF bei Zimmertemperatur nach 3 Stunden nicht. Auch beim Kochen der Komponenten in CH_2Cl_2 finden sich nach Stunden in dem mit Äther gefällten Reaktionsprodukt gegenüber der Ausgangsverbindung keine Änderungen im Bereich der CO-Valenzschwingungen.

Ebenso setzen sich Tetraäthylammonium-succinimido-pentacarbonylwolframat(O) (14 Stunden lang mit Pyridin im Molverhältnis 1:1,1 gerührt) und Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylwolframat(O) (in CH_2Cl_2 mit Pyridin im Molverhältnis 1:1 über Nacht gerührt bzw. 3 Stunden lang bei 11°C belichtet) nicht mit Pyridin um (IR-Spektrum).

Aus einer wässrigen Lösung von Kalium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) fällt mit der zehnfachen Menge Pyridin sofort ein gelber Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird auf 50°C erwärmt und filtriert. Der gelbe Rückstand wird mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

Analyse: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N-Mo(CO)}_5$ 315,09

Ber.:	C	38,12	H	1,60	N	4,45
Gef.:	C	38,37	H	1,87	N	4,65

Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) und Anilin reagieren nach dreistündigem Belichten in THF im Molverhältnis 5:1 nicht.

1.2. Umsetzung der Imidokomplexe mit Säuren

Zu Tetraäthylammonium-succinimido-pentacarbonylwolframat(O) in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man tropfenweise eine Lösung einer äquivalenten Menge an konz. H_2SO_4 in wenigen ml Äther. Die nach kurzer Zeit auftretende Trübung verschwindet auf Zusatz von einigen ml CH_2Cl_2 . Man rührt über Nacht und fällt dann mit Äther. Der Niederschlag besteht nach dem IR-Spektrum aus unverändertem Ausgangsprodukt und etwas freiem Succinimid.

Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylwolframat(O) versetzt man mit der äquivalenten Menge an konz. HCl in wenigen ml Methanol. Bei den ersten Tropfen beobachtet man deutliche Rotfärbung, die aber augenblicklich wieder verschwindet. Nach beendeter Zugabe engt man zur Trockene ein, versetzt mit wenig 2n NaOH und viel Wasser in der Kälte und filtriert ab. Nach dem Auswaschen mit kalter, verdünnter NaOH und kaltem Wasser

trocknet man das in 62% Ausbeute entstandene Tetraäthylammonium-chloro-pentacarbonylwolframat(O). Es kann wegen sofortiger Zersetzung nicht aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umgefällt werden.

Analyse: $\text{Nät}_4[(\text{CO})_5\text{W-Cl}]$ 489,60

Ber.: C 31,89 H 4,12 N 2,86
Gef.: C 31,39 H 4,12 N 2,75

Unter gleichen Reaktionsbedingungen entsteht mit Tetraäthylammonium-4-methylcyclohexen-4-cis-1,2-dicarboximido-pentacarbonylmolybdat(O) und HCl im Molverhältnis 1:1 in Methanol/Wasser nach dem IR-Spektrum $\text{Nät}_4(\text{CO})_5\text{Mo-Cl}$.

Keinen Ligandenaustausch beobachtet man, wenn Tetraäthylammonium-4-methylcyclohexen-4-cis-1,2-dicarboximido-pentacarbonylmolybdat(O) mit dem achtfachen Überschuß an $\text{Nät}_4\text{N}_3$ 2 Tage lang gerührt wird. Suspensiert man dagegen den Carbonylkomplex in einer Lösung von überschüssigem NaN_3 in Wasser/Methanol und setzt langsam die dem Carbonylmetallat genau entsprechende Menge an H_2SO_4 zu (1n), so beobachtet man einen Farbumschlag von blaß- nach leuchtend-gelb und schließlich braun. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Nach dem IR-Spektrum ist Tetraäthylammonium-azido-pentacarbonylmolybdat(O) entstanden.

1.3. Umsetzung von Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Benzoylchlorid

512 mg (1mM) Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) und 0,42 ml (562 mg = 4mM) frisch dest. Benzoylchlorid werden in 10 ml CH_2Cl_2 30 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird auf wenige ml am Wasserstrahlvakuum eingeeengt, und der mit Äther ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Man wäscht ihn mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherfiltrate werden am Wasserstrahlvakuum eingeeengt, und das zurückbleibende Öl wäscht man mit PÄ. Man löst es heiß in 95%igem Alkohol, zentrifugiert die noch heiße Lösung ab und läßt das klare, abdekantierte Zentrifugat erkalten. Es bilden sich farblose Kristalle, die nach dem Trocknen am Wasserstrahlvakuum bei 164-50°C schmelzen. N-Benzoylphthalimid hat nach der Literatur 220°C einen Smp. von 168°C.

2. Reaktionen an den funktionellen Gruppen der koordinierten Imidanionen

2.1. Parabanato-pentacarbonylmetallate(O)

Setzt man zu Tetraäthylammonium-parabanato-pentacarbonylmolybdat(O) bzw. -wolframmat(O) in Methanol überschüssiges Diazomethan zu und rührt über Nacht, so zeigen die Rückstände der eingeeengten Lösungen im IR-Spektrum nach wie vor die Absorptionen der NH-Gruppen. Entsprechendes beobachtet man bei der Umsetzung der Wolframverbindung mit Diazoessigester in THF.

Die Deuterierung der Wolframverbindung nimmt man in THF/D₂O vor, rührt 15 Stunden lang und trocknet das Reaktionsprodukt nach dem Einengen des Lösungsmittels.

2.2. Protonierung von Tetraäthylammonium-chinolin-säureimido-pentacarbonylwolframmat(O)

200 mg (0,33mM) der genannten Verbindung werden in 15 ml Methanol gelöst und unter gutem Rühren langsam mit 5 Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von orange nach braun unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Niederschlages. Nach 15 Min. engt man die Lösung auf wenige ml ein, versetzt mit Äther, wäscht den Niederschlag mit Äther, dann mit kaltem Wasser (3x5ml) und trocknet den Rückstand. Das in geringer Menge anfallende, rostbraune Pulver ist einige Tage an Luft haltbar, ist mäßig löslich in CH₂Cl₂ und Wasser, löslich in Methanol, gut löslich in Aceton. Die Verbindung schmilzt bei 250°C noch nicht.

Analyse: (CO)₅W-N(CO)₂C₅H₄N 472,02

Ber.:	C	30,53	H	0,85	N	5,94
Gef.:	C	29,63	H	1,08	N	5,78

2.3. Cycloaddition von Phenylazid an Tetraäthylammonium-5-norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximido-pentacarbonylwolframmat(O)

Phenylazid und das Carbonylmetallat werden im Molverhältnis 10:1 in wenigen ml CH₂Cl₂ 7 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Den geringfügigen, farblosen Nieder-

schlag filtriert man ab, wäscht ihn mit CH_2Cl_2 und engt das Filtrat bei $20^\circ\text{C}/12\text{mm}$ auf wenige ml ein und fällt mit Äther. Der gelbe Niederschlag wird mit Äther gewaschen, in 10 ml Methanol gelöst und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Dann engt man am Wasserstrahlvakuum unter Rühren ein, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet am HV. Das in 60% Ausbeute entstehende, gelbe Triazolderivat ist an Luft und in Lösungen polarer, organischer Solventien relativ stabil. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei $172-80^\circ\text{C}$.

Analyse: $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{W-N}(\text{CO})_2\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3]$ 735,44

Ber.:	C	45,72	H	4,52	N	9,52
Gef.:	C	45,80	H	4,52	N	9,36

Unter ähnlichen Bedingungen reagieren 4-Methyl-cyclohexen-4-cis-dicarboximido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Tosylazid bzw. Tetraphenylarsonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Phenylazid nicht.

3. Weitere Reaktionen der Imido-pentacarbonylmetallate(O)

3.1. Umsetzungen mit Metallcarbonylen

Belichtet man Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) in THF mit Nickeltetracarbonyl im Molverhältnis 1:1,2 dreieinhalb Stunden lang bei 20°C , so findet man im IR-Spektrum des durch Einengen der Lösung erhaltenen Rückstandes keine Änderung der CO-Valenzschwingungen gegenüber dem Pentacarbonyl-molybdat(O).

Belichtet man eine Lösung von 257 mg (0,5mM) Tetraäthylammonium-chinolin säureimido-pentacarbonylmolybdat(O) mit 200 mg (0,57mM) $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF bei 20°C eineinhalb Stunden lang, so läßt sich im IR-Spektrum des mit Äther gefällten und gewaschenen Niederschlages kein $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{Mo-N}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5]$ (=1) nachweisen. Das IR-Spektrum spricht für das Vorliegen von $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{W-N}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$ (=2), wenn auch die Analysenwerte für (2) sehr ungenau sind, für $\text{NAt}_4[(\text{CO})_5\text{MoN}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$ (=3) jedoch am wenigsten übereinstimmen.

Analyse:

Ber.:	(1)	(2)	(3)	Gef.:
C	35,86	39,95	46,79	33,93
H	2,77	3,86	4,51	3,45
N	5,02	6,99	8,19	5,03

Im Gegensatz zur vorangegangenen Umsetzung ändert sich bei der Reaktion von $(CO)_5Cr \cdot THF$ mit Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylwolframat(0) im Molverhältnis 1,09:1 nichts an der Ausgangsverbindung.

Analyse:

$NAt_4[(CO)_5WN(CO)_2C_5H_3N \cdot Cr(CO)_5]$	C	H	N
Ber.:	37,85	2,92	5,30
$NAt_4[(CO)_5WN(CO)_2C_5H_3N]$			
Ber.:	39,95	3,86	6,99
Gef.:	40,01	3,99	7,27

3.2. Oxidation der Imido-pentacarbonylmetallate(0)

470 mg (0,78mM) Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylwolframat(0) und 199 mg (0,78mM) Jod, beide gelöst in CH_2Cl_2 , werden unter Rühren langsam zusammengegeben. Die braun gefärbte, klare Lösung wird am Wasserstrahlvakuum nach beendeter Umsetzung auf wenige ml eingeeengt, mit Äther versetzt und gerührt, bis das anfallende Öl erstarrt. Nach dem IR-Spektrum liegt neben unverändertem Carbonylmetallat(0) neutrales Phthalimid vor.

Äquivalente Mengen Tetraäthylammonium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(0) und $NOBF_4$ reagieren in wenigen ml CH_2Cl_2 unter vollständiger Zerstörung des Carbonylkomplexes. Die in der Burette aufgefangene Gasmenge entspricht der Abspaltung aller CO-Gruppen aus dem Carbonylmetallat(0).

Kalium-phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O), gelöst in Wasser, reagiert mit AgNO₃ unter sofortiger Abscheidung von metallischem Silber. Tetraäthylammonium-chinolin-säureimido-pentacarbonylwolframat(O) reagiert nicht mit Kobaltacetat in Methanol/Wasser. Dagegen bildet sich mit wasserfreiem Kobaltbromid in C₆H₆ nach längerer Zeit ein schwarzer Metallspiegel an der Gefäßwand.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) W.Hieber, w.Beck u. G.Braun, Angew.Chem. 72, 795 (1960)
- 2) T.S.Piper u. G.Wilkinson, Naturwiss. 42, 625 (1955)
- 3) B.Moore u. G.Wilkinson, Proc.chem.Soc. 1959, 61
- 4a) E.O.Fischer u. K.Öfele, Chem.Ber. 93, 1156 (1960)
- b) E.O.Fischer u. K.Öfele, Z.Naturforsch. 14b, 736 (1959)
- 5) W.J.Schlientz u. J.K.Ruff, J.chem.Soc.(A) 1971, 1139
- 6a) E.W.Abel, M.A.Bennett u. G.Wilkinson, Chem.Ind.(London) 1960, 442
- b) E.W.Abel, I.S.Butler u. J.G.Reid, J.chem.Soc. 1963, 2068
- 7) H.Alper, Z.Naturforsch. 26b, 474 (1971)
- 8) A.Wojcicki u. M.F.Farona, J.inorg.nucl.Chem. 26, 2289 (1964)
- 9) W.Beck, R.E.Nitzschmann u. H.S.Smedal, J.organometal. Chem. 8, 547 (1967)
- 10) W.Strohmeier, K.Gerlach u. G.Matthias, Z.Naturforsch. 15b, 413, 621 u. 622 (1960)
- 11) W.Strohmeier, K.Gerlach u. D.v.Hube, Chem.Ber. 94, 164 (1961)
- 12) P.P.Tate, J.M.Augl u. W.R.Knipple, Inorg.Chem. 1, 434 (1962)
- 13) W.Strohmeier u. G.Schönauer, Chem.Ber. 94, 1346 (1961)
- 14) G.R.Dobson, M.F.A.El Sayed, I.W.Stolz u. R.K.Sheline, Inorg.Chem. 1, 527 (1962)
- 15) I.W.Stolz, G.R.Dobson u. R.K.Sheline, J.Amer.chem.Soc. 84, 3589 (1962) und 85, 1013 (1963)
- 16) M.A.Graham, M.Poliakoff u. J.J.Turner, J.chem.Soc.(A) 1971, 2939
- 17) M.A.Graham, A.J.Rest u. J.J.Turner, J.organometal.Chem. 24, C 54 (1970)
- 18) J.Nasielski, P.Kirsch u. L.Wilpatte-Steinert, J.organometal. Chem. 29, 269 (1971)
- 19a) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 7, 1821 (1968)
- b) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 8, 86 (1969)
- 20) W.Beck, P.Swoboda, K.Feldl u. E.Schuieler, Chem.Ber. 103, 3591 (1970)
- 21) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 6, 1502 (1967)
- 22) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 7, 1818 (1968)

- 23) A.Anders u.W.A.G.Graham, J.Amer.chem.Soc.89, 539(1971)
- 24a) H.Behrens u. J.Köhler, Z.Naturforsch.14b, 463(1959)
- b) H.Behrens u. J.Köhler, Z.anorg.allgem.Chem.306, 94(1960)
- 25) H.Behrens u. H.Zizlsperger, Z.Naturforsch.16b, 349(1961)
- 26) H.Behrens, E.Lindner u. S.Birkle, Z.anorg.allg.Chem.369, 131(1961)
- 27) W.J.Schlientz, Y.Lavender, N.Welcam, R.B.King u. J.K.Ruff, J.organometal.Chem.33, 357(1971)
- 28) R.B.King, Inorg.Chem.6, 25(1967)
- 29) W.Wannagat u. H.Seiffert, Angew.Chem.77, 457(1965)
- 30a) W.Beck u. H.S.Smedal, Angew.Chem.78, 267(1966)
- b) W.Beck, H.Werner, H.Engelmann u. H.S.Smedal, Chem.Ber.101, 2143(1968)
- c) ibid., Inorg.Chim.Acta 3, 331(1969)
- 31) W.Beck u. B.Lindenberg, Angew.Chem.82, 701(1970)
- a) E.O.Fischer u. A.Maasböl, Angew.Chem.76, 645(1964)
- b) ibid., Chem.Ber.100, 2445(1967)
- 33) W.Hieber, W.Abeck u. H.K.Platzer, Z.anorg.allg.Chem.280, 256(1955)
- 34) F.A.Hartmann u. A.Wojcicki, Inorg.Chem.7, 1504(1968)
- 35) G.Becker u. E.A.V.Ebsworth, Angew.Chem.83, 172(1971)
- 36) J.C.Weis, Dissertation Univ.München 1972, 22
- 37) H.Behrens u. R.Schwab, Z.Naturforsch.19b, 768(1964)
- 38) J.K.Ruff u. M.Instig, Inorg.Chem.7, 2171(1968)
- 39) H.Behrens, R.Schwab u. D.Hermann, Z.Naturforsch.21b, 590(1966)
- 40) H.Behrens u. D.Hermann, Z.Naturforsch.21b, 1234(1966)
- 41) R.E.Maginn, U.S.Patent 3 095 436; Chem.Abstr.60, 228h(1964)
- 42) E.Bausch, E.A.V.Ebsworth u. D.W.Rankin, Angew.Chem.83, 111(1971)
- 43) W.J.Schlientz u. J.K.Ruff, Synth.inorg.metallorg.Chem.1, 215(1971)
- 44) W.J.Schlientz u. J.K.Ruff, J.organometal.Chem.33, C 64(1971)
- 45) J.P.Guttenberger, Chem.Ber.101, 403(1968)
- 46) D.C.Beer u. L.J.Todd, J.organometal.Chem.36, 77(1972)
- 47) H.T.Silverstein, C.C.Beer u. L.J.Todd, J.organometal.Chem.21, 139(1970)
- 48) W.Beck u. S.Tadros, Z.anorg.allg.Chem.375, 231(1970)
- 49) E.W.Abel u. I.S.Butler, Abstr.Papers, 14.Meeting, Amer.chem.Soc., Phila., S. 2L(1964)

- 50) R. Teuchert, *Annalen* 134, 140 (1865)
- 51) M.K. Hargreaves, J.G. Pritchard u. H.R. Dave, *Chem. Rev.* 70, 439 (1970)
- 52) W. Hückel u. H. Müller, *Chem. Ber.* 64, 1981 (1931)
- 53) K. Kojima, N. Yoda u. C.S. Marvel, *J. Polymer Sci.* 4, 1121 (1966)
- 54) S.C. Tripathi u. S.C. Srivastava, *J. organometal. Chem.* 23, 193 (1970)
- 55) E. Koerner v. Gustorf u. M.-J. Jun, *Z. Naturforsch.* 20b, 521 (1965)
- 56) D.E. Amer u. T.F. Grey, *J. chem. Soc.* 1955, 3518
- 57) L. Cohn, *Annalen* 205, 295 (1880)
- 58) L. Bauer u. S.V. Miarka, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1983 (1957)
- 59) H.G. Biedermann, K.E. Schwarzhans u. K. Wichmann, *Z. Naturforsch.* 25b, 889 (1970)
- 60) N. Hojo u. H. Yoneno, *J. chem. Soc. (A)* 1970, 2387
- 61) C.S. Kraihanzel u. S.C. Grenda, *Inorg. Chem.* 4, 1037 (1965)
- 62) P.S. Gentile u. T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 27, 2301 (1965)
- 63) P.S. Gentile, J. Carlotto u. T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 28, 979 u. 1283 (1966)
- 64) A.G. Hinze u. W.L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.* 88, 1275 (1969)
- 65) D.N. Stehly u. C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.* 8, 470 (1969)
- 66) O. Wheeler u. O. Rosado in "The Chemistry of amides", Herausg.: J. Zabicky, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London 1970, S. 335ff
- 67) R.F. Pearson, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3533 (1963)
- 68) Vgl. G. Vitzthum u. E. Lindner, *Angew. Chem.* 83, 315 (1971)
- 69) W. Hieber, W. Abeck u. Z.H. Platzer, *Z. anorg. allg. Chem.* 280, 241 (1955)
- 70a) W. Hieber u. K. Rieger, *Z. anorg. allg. Chem.* 300, 288 (1959)
- b) W. Hieber, K. Englert u. K. Rieger, *Z. anorg. allg. Chem.* 300, 295 u. 304 (1959)
- 71) S. Tadros, *Dissert. TH München* 1969, S. 4
- 71a) V.G. Albano, G. Ciani u. M. Manassero, *J. organometal. Chem.* 25, C 55 (1970)
- 72) D.A. Brown u. J.R. Raju, *J. chem. Soc. (A)* 1966, 40
- 73) W. Bolton, *Acta Cryst.* 16, 166 (1963)
- 74) G.M. Kheifets, N.V. Khromov-Borisov, A.J. Koltsov u. M.V. Wolkenstein, *Tetrahedron* 23, 1197 (1967)
- 75) J. Berthou, B. Rérat u. C. Rérat, *Acta Cryst.* 18, 768 (1965)
- 76) B. Berking u. B.M. Craven, *Acta Cryst.* B27, 1107 (1971)
- 77) W. Beck u. M. Bauder, *Chem. Ber.* 103, 583 (1970)

- 78) J. Moréno u. M. Alléaume, Compt. Rend. C267, 64 (1968)
- 79) F. A. Cotton u. P. F. Stokely, J. Amer. chem. Soc. 92, 294 (1970)
- 80) K. Öfele u. E. Dotzauer, J. organometal. Chem. 30, 211 (1971)
- 81) H. Bock, Dissert. TH München 1970, 50
- 82) H. Engelmann, Dissert. TH München 1967, S. 48
- 83) H. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. 331, 237 (1964)
- 84) H. Köhler, H. Hartung u. B. Seifert, Z. anorg. allg. Chem. 347, 30 (1966)
- 85) H. Köhler u. W. Beck, Z. anorg. allg. Chem. 359, 241 (1968)
- 86) K. L. Scott, M. Green u. A. G. Sykes, J. chem. Soc. (A) 1971, 3651
- 87) J. C. Dobinson, R. Mason, G. B. Robertson, R. Ugo, F. Conti, D. Morelli, S. Genini u. F. Bonati, Chem. Comm. 1967, 739
- 88) D. C. Bradley, M. H. Chisholm, C. E. Heath u. M. B. Hursthouse, Chem. Comm. 1969, 1261
- 89a) J. S. Basi, D. C. Bradley u. M. H. Chisholm, J. chem. Soc. (A) 1971, 1433
- b) D. C. Bradley u. M. H. Chisholm, J. chem. Soc. (A) 1971, 1511
- 90) W. Hieber u. H. Beutner, Z. anorg. allg. Chem. 317, 63 (1962)
- 91) V. Frey, W. Hieber u. O. S. Mills, Z. Naturforsch. 23b, 105 (1968)
- 92) M. Dekker u. G. R. Knox, Chem. Comm. 1967, 1243
- 93) E. W. Abel u. I. S. Butler, Trans. Faraday Soc. 63, 45 (1967)
- 94) E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner u. B. Krieg, Angew. Chem. 83, 1021 (1971)
- 95) H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 291, 122 (1957)
- 96) M. Herberhold u. C. Jablonski, J. organometal. Chem. 14, 457 (1968)
- 97) R. J. Angelici u. L. Busetto, Inorg. Chem. 7, 1935 (1968)
- 98) A. G. Hill u. C. Curran, J. phys. Chem. 64, 1519 (1960)
- 99) J. B. Blakney u. W. F. Allen, Inorg. Chem. 10, 2763 (1971)
- 100) C. M. Lee u. W. D. Kumler, J. org. Chem. 27, 2055 (1962)
- 101) E. Bullock, D. G. Tuck u. E. J. Woodhouse, J. chem. Phys. 38, 2318 (1963)
- 102) D. M. Roundhill, Inorg. Chem. 9, 254 (1970)
- 103) A. F. Janzen u. E. A. Kramer, Canad. J. Chem. 49, 3456 (1971)
- 104) T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1044 (1964). Ausnahme: Glutarimid $\nu_{as}(CO) > \nu_s(CO)$: P. Bassignana, C. Cogrossi, G. P. Mattiot u. M. Gillo-Tos, Spectrochim. Acta 18, 809 (1962)
- 105) L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts u. R. L. Williams, Z. Elektrochem. 64, 563 (1960)

- 106) C.Fayat u.A.Foucard, *Compt.Rend.* 261, 4018(1965)
- 107) H.K.Hall jr. u.R.Zbinden, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 6428(1958)
- 108) E.M.Popov, A.K.Khimenko u.P.P.Shorygin, *Izv.Akad.Nauk.SSR., Ser.Khim.* 1965, 51; *Chem.Abstr.* 62, 14046f(1965)
- 109) S.C.Jain u.R.Rivest, *J.inorg.nucl.Chem.* 31, 399(1969)
- 110) W.U.Malik, C.L.Sharma u.Y.Ashraf, *J.inorg.nucl.Chem.* 33, 4333(1971)
- 111) E.Weiss, K.Stark, J.E.Lancaster u.H.D.Murdoch, *Helv.Chim. Acta* 46, 288(1963)
- 112) H.D.Murdoch, R.Benzi u.F.Calderazzo, *J.organometal.Chem.* 7, 441(1967)
- 113) M.A.Jennings u.A.Wojcicki, *J.organometal.Chem.* 14, 231(1968)
- 114) L.J.Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", S.S.64, Methuen, London 1966.
- 115) D.R.Davies u.J.J.Blum, *Acta Cryst.* 8, 129(1955)
- 116) H.G.Biedermann, G.Rossmann u.K.E.Schwarzhan, *Z.Naturforsch.* 26b, 480(1971)
- 117) A.M.Tyabji u.C.S.Gibson, *J.chem.Soc.* 1952, 450
- 118) M.S.Kharasch u.H.S.Isbell, *J.Amer.chem.Soc.* 53, 3059(1931)
- 119) N.Hoyo u.H.Yoneno, *J.chem.Soc.(A)* 1970, 2387
- 120) G.Narain, P.Shukla u.L.N.Srivastava, *J.prakt.Chem.* 31, 123(1966)
- 121) G.Narain, *Z.anorg.allg.Chem.* 343, 109(1966)
- 122) G.Narain, *Bull.Chem.Soc.Jap.* 38, 2073(1965)
- 123) L.Tschugaeff, *Chem.Ber.* 40, 1973(1907)
- 124) G.Narain, *Canad.J.Chem.* 44, 975(1966)
- 125) G.Narain, *J.inorg.nucl.Chem.* 28, 2441(1966)
- 126) G.Narain, *Ind.J.Chem.* 4, 248(1966); *Chem.Abstr.* 65, 8315a(1966)
- 127) G.Narain u.P.Shukla, *Austr.J.Chem.* 20, 227(1967)
- 128) G.Narain, *J.inorg.nucl.Chem.* 28, 2403(1966)
- 129) G.Narain, *J.prakt.Chem.* 33, 38(1968)
- 130) P.R.Shukla, *Indian J.Chem.* 5, 583(1967); *Chem.Abstr.* 68, 63948t(1968)
- 131) P.Shukla, M.P.Khare u.L.N.Srivastava, *Z.anorg.allg.Chem.* 333, 165(1964)
- 132) P.Shukla, M.P.Khare u.L.N.Srivastava, *J.prakt.Chem.* 29, 38(1965)
- 133) P.Shukla, M.P.Khare u.L.N.Srivastava, *J.prakt.Chem.* 28, 21(1965)
- 134) K.Issleib u.G.Bätz, *Z.anorg.allg.Chem.* 369, 83(1969)

- 135) N.P.Slabbert u.D.A.Thornton, J.inorg.nucl.Chem.33, 2933(1971)
- 136) G.Narain, Z.anorg.allg.Chem.342, 211(1966)
- 137) W.U.Malik u.C.L.Sharma, J.prakt.Chem.38, 137(1968)
- 138) R.Schlodder, Dissert. Univers. München 1972
- 139) L.Tschugaeff, Chem.Ber.37, 1479(1904)
- 140) L.Tschugaeff, J.Russ.phys.-chem.Soc.7, 1083(1906)
- 141) N.Wiberg u.F.Raschig, Angew.Chem.77, 130(1965)
- 142) L.Tschugaeff, Chem.Ber.38, 2899(1905)
- 143) J.C.Maire, R.Prosperini u.J.van Rietscholen, J.organometal.Chem.21, P 41(1970)
- 144) A.J.Davies, B.P.Roberts u.J.M.Smith, Chem.Comm.1970, 557
- 145) K.Jones u.M.F.Lappert, Organometal.Chem.Rev.1, 67(1966)
u. dort zitierte Literatur
- 146) S.Freireich, D.Gertner u.A.Zilkha, J.organometal.Chem.35, 303(1972)
- 147) E.C.Pant, J.organometal.Chem.24, 697(1970)
- 148) J.S.Krahlmanzel u.F.A.Jotton, Inorg.Chem.2, 533(1963)
- 149) H.D.Kaes, R.Bau, D.Hendrickson u.J.M.Smith, J.Amer.chem.Soc.89, 2844(1967)
- 150) P.S.Bratermann, R.Bau u.H.D.Kaes, Inorg.Chem.6, 289(1967)
- 151) F.F.Delbecke, E.G.Clays, G.P. van der Kelen u.R.M.DeCaluwe, J.organometal.Chem.23, 497(1970)
- 152) E.G.Fischer, H.Leupold, C.G.Kreiter u.J.Müller, Chem.Ber.105, 150(1962)
- 153) E.G.Fischer, W.Bathert u.J.Müller, Chem.Ber.104, 986(1971)
- 154) F.A.Jotton u.C.S.Krahlmanzel, J.Amer.chem.Soc.84, 4432(1962)
- 155) J.Keiser, F.B.Simons, C.A.J. Thompson u.W.A.J. Trahan, Inorg.Chem.5, 2217(1966)
- 156) J.B.Wilford u.F.G.A.Stone, Inorg.Chem.4, 389(1965)
- 157) A.Kettle u.I.Paul, Inorg.Chim.Acta 2, 15(1968)
- 158) J.Keiser, A.Black u.E.Crociani, Inorg.Chim.Acta 1, 12(1967)
- 159) W.Keiser, S.F.A.Kettle u.I.Paul, J.chem.Soc.(A)1971, 1217
u. dort zitierte Literatur
- 160) H.Strohmeier u.F.-J.Müller, Chem.Ber.100, 2812(1967)
- 161) E.C.Fischer u.L.Knaus, Chem.Ber.102, 223(1969)
- 162) R.A.Brown u.G.R.Dobson, Inorg.Chim.Acta 6, 65(1972)
- 163) K.Edgar, J.Lewis, A.R.Manning u.J.R.Miller, J.chem.Soc.(A)1968, 1217

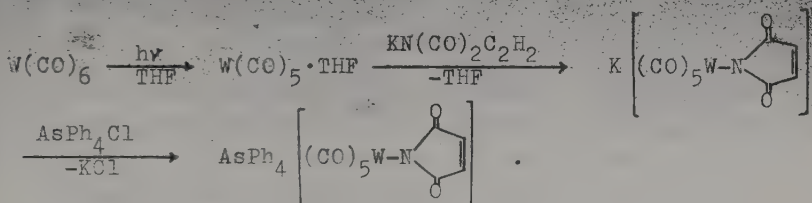
- 164) D.J.Darensbourg u.T.L.Brown, Inorg.Chem.7, 959(1968)
- 165) F.A.Cotton, Inorg.Chem.3, 702(1964)
- 166) R.Poiblane u.M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France 1962, 1301
- 167) G.Bouquet u.M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France 1962, 433
- 168) D.Benlain u.M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France 1963, 1583
- 169) I.W.Stolz, G.R.Dobson u.R.K.Sheline, Inorg.Chem.2, 323(1963)
- 170) J.Dalton, I.Paul, J.G.Smith u.F.G.A.Stone, J.chem.Soc. (A)1968, 1195
- 171) R.J.Dennenberg u.D.J.Darensbourg, Inorg.Chem.11, 72(1972)
- 172) F.A.Cotton, Inorg.Chem.2, 533(1963)
- 173) E.Lindner u.E.Behrens, Spectrochim.Acta 23A, 3025(1967)
- 174) L.E.Orgel, Inorg.Chem.1, 25(1962)
- 175) R.J.H.Clark u.B.C.Crosse, J.chem.Soc.(A)1969, 24
- 176) K.W.F.Kochrausch, A.Pongratz u.A.Seka, Chem.Ber.66, 1(1933)
- 177) W.J.Seary, Coord.Chem.Rev.7, 81(1971)
- 178) A.D.Allen u.P.F.Barrett, Canad.J.Chem.46, 1649(1968)
- 179) H.Behrens, E.Lindner u.G.Lehnert, J.organometal.Chem.22, 665(1970)
- 180) D.N.Adams, "Metal-Ligand and Related Vibrations", S.102, Arnold, London, 1967
- 181) H.D.Murdoch u.R.Henzi, J.organometal.Chem.5, 463(1966)
- 182) Vgl. R.Huisgen, Angew.Chem.67, 439(1955)
- 183) L.J.Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules ", S.260; Methuen, London, 1966
- 184) J.P.Collman, M.Kubota, F.Vastine, J.Y.Sun u.J.W.Kang, J.Amer.Chem.Soc.90, 5430(1968)
- 185) Vgl. R.Huisgen, Angew.Chem.75, 742(1963)
- 186) R.Huisgen, G.Szeimies u.L.Möbius, Chem.Ber.100, 2494(1967)
- 187) Vgl. R.C.Fahey, Top.Stereochem.3, 253(1969)
- 188) H.C.Brown u.K.-T.Liu, J.Amer.chem.Soc.93, 7335(1971)
- 189) R.B.King, Inorg.Chem.3, 1039(1964)
- 190) W.S.Tsang, D.W.Meck u.A.Wojcicki, Inorg.Chem.7, 1263(1968)
- 191) M.C.Ganorkar u.H.H.B.Stiddard, J.chem.Soc.1965, 3494
- 192) D.Sellmann, Angew.Chem.83, 1017(1971)
- 193) D.J.Parker u.M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc.(A)1970, 1040

- 194) R.S.Nyholm, S.S.Sandhu u.M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. 1963, 5916
- 195) E.O.Fischer u.R.J.J.Schneider, J.organometal.Chem. 12,
P 27(1968)
- 196) R.J.Angelici, Inorg.Chem. 3, 1099(1964)
- 197) P.M.Treichel u.W.M.Douglas, J.organometal.Chem. 19,
221(1969)
- 198) E.W.Abel u.I.S.Butler, J.chem.Soc. 1964, 434
- 199) K.Farmery u.M.Kilner, R.Greatrex u.N.N.Greenwood,
J.chem.Soc.(A) 1969, 2339
- 200) E.W.Abel, I.S.Butler u.C.R.Jenkins, J.organometal.Chem. 8,
382(1967)
- 201) M.A.Jennings u.A.Wojcicki, J.organometal.Chem. 14, 231(1968)
- 202) G.O.Müller, "Praktikum der quantitativen Analyse", S.210,
6.Aufl., S.Hirzel-Verlag, Leipzig
- 203) Dr.Franz Pascher, Mikroanalytisches Labor, 53 Bonn,
Buschstr. 54
- 204) E.W.Abel, M.A.Bennett, R.Burton u.G.Wilkinson, J.chem.Soc.
1958, 4559
- 205) E.W.Abel u.G.Wilkinson, J.chem.Soc. 1959, 1501
- 206) E.H.Brave u.W.Hübel, Inorg.Synth. 8, 178(1960)
- 207) G.Brauer, "Handbuch der präp.anorg.Chemie", S.1515, Bd.2
- 208) Die genannten Anhydride sowie Cyclohexen-4-cis-1,2-
dicarbonsäureimid wurden uns freundlicherweise von der
VEBA-CHEMIE, Werk Bottrop, geschenkt
- 209) E.Clar et.al., Chem.Ber. 63, 2967(1930). Das Imid ist auch
aus Anthracen u. Maleinimid dargestellt worden:
F.E.Ray, E.Sawicki u.H.O.Borum, J.Amer.chem.Soc. 74,
1247(1952)
- 210) O.Diels u.K.Alder, Annalen 460, 98(1928); das Imid wird
dargestellt nach:
W.S.Worrall, J.Amer.chem.Soc. 82, 5707(1960)
- 211) R.E.Buckles u.W.Probst, J.org.Chem. 22, 1728(1957)
- 212) E.Sucharda, Chem.Ber. 58, 1729(1925)
- 213) L.F.Levy u.H.Stephen, J.chem.Soc. 1931, 79
- 214) Organic Synth., Coll.Vol.II, S.459(1943)
- 215) M.T.Bogert u.L.Boroschek, J.Amer.chem.Soc. 23, 740(1901)
- 216) EGA-Chemie
- 217) J.C.Petropoulos u.R.R.DiLeone, U.S.Pat. 3 444 184; Chem.
Abstr. 71, 30131b(1969)
- 218) E.Drechsel, J.prakt.Chem. 112, 284(1875)
- 219) M.Landsberg, Annalen 215, 172(1882)
- 220) A.W.Titherley u.W.L.Hucks, J.chem.Soc. 1906, 709

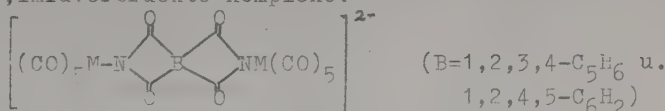
ZUSAMMENFASSUNG

Zahlreiche cyclische Imidanionen $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{A} \end{array} \right]^-$ (A = CO oder SO₂,

B = aliphatischer oder aromatischer Rest) reagieren mit den Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe photochemisch oder thermisch unter Substitution einer CO-Gruppe zu einkernigen Imido-pentacarbonylm Metallaten(O) $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}^-$ (M=Cr, Mo, W; X=Imidanion). Das sehr instabile und hydrolyseempfindliche freie Maleinimidanion setzt sich mit Wolframhexacarbonyl zu stabilem Tetraphenylarsonium-maleinimido-pentacarbonylwolframat(O) um:



Negativ zweiwertige Imide bilden mit Metallhexacarbonylen zweikernige, imidverbrückte Komplexe:



legen setzen sich offenkettige Anidanionen $[\text{RC}-\text{N}-\text{CR}']^-$

wie Diacetamid-, N-Phenyltosylamid-, N-Ethylbenzolsulfonamid- und N-(p-Nitrophenyl)-tosylamid-ium und auch Pyrrol-Kalium, Natriumbarbiturat, Baronalium, NH_2^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$ und $\text{N}(\text{NCN})^-$ mit Metallhexacarbonylen photochemisch oder thermisch nicht zu isolierbaren Pentacarbonylm Metallaten(O) um.

Wie sich IR-spektroskopisch nachweisen lässt, reagiert das Kaliumsalz der Anthranilsäure mit Wolframhexacarbonyl zu wenig stabilem Tetraphenylarsonium-anthranilato-pentacarbonylwolframat(O) mit einer Carboxylsauerstoff-Wolfram-

Bindung; eine W-N-Bindung kann ausgeschlossen werden.

Nach $^1\text{H-NMR}$ -, $^{14}\text{N-NMR}$ -, IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen sind die Imidanionen in Imido-pentacarbonylmetallaten(O) über das N-Atom und nicht über das O-Atom an das nullwertige Metall gebunden. So reagiert auch N-Oxyphthalimid-Kalium mit Mo(CO)_6 nicht zum Oxyphthalimido-pentacarbonylmetallat(O) mit einer Mo-O-Bindung, sondern unter Abspaltung von CO_2 zu Phthalimido-pentacarbonylmolybdat(O) mit Mo-N-Bindung:



Die Metall-CO- und die Imid-CO-Frequenzen in Imido-pentacarbonylmetallaten(O) und die CO-Kraftkonstanten k_1 werden von der Natur des Imidanions beeinflusst. Mit zunehmender Basizität des Imid-N-Atoms (infolge zunehmender Ringgröße des Imids oder abnehmend elektronegativen Charakter der Substituenten im Imidring (SO_2/CO) oder am aromatischen Ring des Imids (z.B. NO_2 gegenüber H)) sinkt die $A_1(1)$ -CO-Frequenz in Imido-pentacarbonylmetallaten(O); die Kraftkonstante k_1 und die $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Imidfrequenz nehmen ab, während in den fünfgliedrigen Imidanionen die $\Delta\nu(\text{CO})$ -Werte (Differenz der Frequenzen der antisymmetrischen und symmetrischen Imid-CO-Valenzschwingungen) zunehmen.

Imido-pentacarbonylmetallate(O) reagieren mit Triphenylphosphin und Äthylendiamin unter Abspaltung der zum Anion cis-ständigen CO-Gruppen bevorzugt zu den Imido-phosphin-tetracarbonyl- und Imido-äthylendiamin-tricarbonylmetallaten(O). Succinimido-pentacarbonylwolframat(O) bildet mit Äthylendiamin photochemisch einen cis-Imido-äthylendiamindiamin-succinimido-tetracarbonylmetallat(O)-Komplex mit Äthylendiamin als einzähligen Liganden.

Mit Pyridin, HCl bzw. Benzoylchlorid und HN_3 können die komplexgebundenen Anionen in Imido-pentacarbonylmetallaten(O) abgespalten und die entsprechenden Pyridin-, Chloro- und Azido-substituierten Pentacarbonylverbindungen isoliert werden. Protoniert man Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonylwolframat(O) mit H_2SO_4 , so entsteht der Neutralkomplex Chinolinsäureimid-wolframpentacarbonyl mit Imidstickstoff-Wolfram-Bindung.

An Tetraäthylammonium-5-norbornen-endo-cis-2,3-dicarboximido-pentacarbonylwolframat(O) addiert sich Phenylazid an die gespannte Doppelbindung des Norbornens.

Tetraäthylammonium-chinolinsäureimido-pentacarbonyl-molybdat(O) setzt sich photochemisch mit $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF unter Austausch der Metallatome zu dem entsprechenden Wolframat(O) um.

Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl kann photochemisch in Gegenwart der Alkaliimide und $\text{NaN}(\text{CN})_2$ zu den Dicarboxylmanganaten(I) $\text{AsPh}_4[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{X}]$ umgesetzt werden. Die Metallcarbonyl-CO-Frequenzen dieser 1:1-Elektrolyte nehmen auch hier mit zunehmender Basizität des Imid-N-Atoms ab.

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ bildet mit den Kaliumsalzen des Saccharins, Naphthalimids und 3-Nitrophthalimids die entsprechenden cis-disubstituierten Tetracarbonylmanganate(I) $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2]$. Die zu den Imidanionen trans-ständigen Mn-CO-Gruppen absorbieren bei zunehmend tieferen Wellenzahlen mit zunehmender Basizität des Imid-N-Atoms.

LEBENS LAUF

Am 16. April 1943 bin ich in München geboren. Meine Eltern sind Ministerial-Dirigent Dr. Wolfgang Schier und seine Ehefrau Ingeborg, geb. Tochtermann.

Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Meinersen/Kreis Gifhorn und die Volksschule am Winthirplatz in München und trat anschließend in die Rupprecht-Oberrealschule in München ein, wo ich im Juli 1962 das Reifezeugnis erhielt.

Im Wintersemester 1962/63 begann ich das Chemie-Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München und legte nach der Diplom-Chemiker-Vorprüfung im Mai 1965 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im April 1968 ab. Ab Juni 1968 arbeite ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Beck in dessen Arbeitskreis am Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Seit Mai 1969 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.



